

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

François **GIRAUD-HERAUD**

Ingénieur INSA

Propriétés électriques liées aux transformations irréversibles des structures métal-oxyde-métal sous l'effet d'un champ électrique élevé

Soutenue le 17 octobre 1964 devant la commission d'examen

M M. Ch. EYRAUD

Président

R. UZAN

F. DAVOINE

A. SAULNIER

} Examineurs

LYON

Imprimerie AUDIN & Cie
3, rue Marius-Audin, 3

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0021

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

François GIRAUD-HERAUD

Ingénieur INSA

Propriétés électriques liées aux transformations irréversibles des structures métal-oxyde-métal sous l'effet d'un champ électrique élevé

Soutenue le 17 octobre 1964 devant la commission d'examen

M.M. Ch. EYRAUD

Président

R. UZAN

F. DAVOINE

A. SAULNIER

)

Examineurs

LYON

Imprimerie AUDIN & Cie

3, rue Marius-Audin, 3

1964

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minér logie
PRETTE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

MM. BOUTILLIER
LAFOUCRIERE
DREUX
TEICHNER
PAVANS DE CECCATTY
MERLIN
DUFAY Maurice
FRAISSE
LUBET
PHILBERT
COHEN-ADAD
DAVID Louis
CHANEL
MAURY
DEPRAZ
GAUTHIER Jean

Minéralogie
Physique nucléaire
Chimie organique
Chimie industrielle
Zoologie
Chimie analytique
Physique de l'Atmosphère
Mathématiques
Physiologie
Physique nucléaire
Chimie
Géologie générale
Psychophysiologie
Méthodes Mathématiques de la Physi
Physique nucléaire
Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME
FERON
LAFORGUE
LEGAY
UZAN
CHENEVOY
GINET
ASCH
MICHEL Pierre
DUCET
Mlle MAITROT
MM. GEVIN
PONASSE
d'INCAN
LEFEBVRE
PERNET
CHERY
BERGEON
Mlle GAUTHERON

Physique
Mathématiques
Physique
Zoologie expérimentale S.P.C.N.
Physique S.P.C.N.
Géologie appliquée
Zoologie
Physique
Minéralogie
Biologie végétale
Physique
Géologie générale
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physique
Physique C.S.U.
Chimie biologique

.../...

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ce travail a été réalisé dans le Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Je tiens à assurer son Directeur, Monsieur le Professeur R. BERNARD, de toute ma gratitude.

Je voudrais exprimer mes sentiments très reconnaissants à Monsieur le Professeur Charles EYRAUD qui a suivi le développement de cette étude dans le cadre de 3^e Cycle de Génie Chimique qu'il dirige et accepté de présider mon Jury.

Monsieur le Professeur R. UZAN a bien voulu s'intéresser à mon travail. Je l'assure de mes remerciements les plus sincères.

Monsieur A. SAULNIER, Directeur du Laboratoire de Veurey-Voroize de la Société Industrielle de Combustibles Nucléaires m'a accueilli avec beaucoup de bienveillance et m'a fait l'honneur de participer à mon Jury. Il m'est particulièrement agréable de le remercier ici.

C'est Monsieur le Professeur F. DAVOINE qui, après avoir dirigé mes études d'ingénieur, a suivi pas à pas le développement de ces recherches. Il m'a fait bénéficier de ses conseils, remarques et suggestions, toujours exprimés avec une constante cordialité. Il a su également créer autour de lui une atmosphère de sympathie dont j'ai apprécié la valeur, et je suis heureux de pouvoir lui exprimer ma très vive gratitude.

Cette étude n'a pu être effectuée que grâce à l'appui de la S.I.C.N. Je prie Monsieur JULIA, Administrateur Directeur Général de cette Société, de trouver ici l'assurance de mes sentiments très respectueux et de ma reconnaissance.

Je remercie enfin mes camarades de laboratoire dont les idées, exprimées au cours de nombreuses discussions, ont été des plus fructueuses.

PROPRIETES ELECTRIQUES LIEES AUX TRANSFORMATIONS IRREVERSIBLES
DES STRUCTURES METAL-ISOLANT-METAL SOUS L'EFFET D'UN CHAMP
ELECTRIQUE ELEVE

- I Propriétés générales des structures M-MO-M'
- II Préparation des échantillons
 - 1 - Oxydation anodique
 - 1-1 - Mécanisme de formation de l'oxyde
 - 1-2 - Propriétés et structure de l'oxyde
 - 2 - Oxydation atmosphérique
 - 3 - Réalisation pratique
 - 3-1 - Cas des électrodes de base vaporisées
 - 3-2 - Cas des électrodes de base massives
 - 4 - Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde
- III Circuits de mesure
- IV Etude expérimentale
 - 1 - Transformations irréversibles des structures sous l'effet d'un champ électrique élevé
 - 1-1 - Préclaquage de la structure
 - a) - Etude qualitative
 - b) - Localisation du phénomène
 - 1-2 - Claquage de la structure
 - 1-3 - Relation entre préclaquage et claquage
 - 2 - Propriétés de la structure après préclaquage
 - 2-1 - Influence des gaz
 - 2-2 - Influence de la polarité
 - 2-3 - Influence du temps
 - a) - Essais en courant redressé et alternatif à différentes fréquences
 - b) - Essais de stabilité
 - 2-4 - Influence de la température
 - 2-5 - Influence de la nature des électrodes
 - 2-6 - Influence de la nature de l'oxyde
- V Interprétation théorique
 - 1 - Nature du courant i_{α}
 - 2 - Nature du courant i_{γ}
 - 3 - Conclusions

PROPRIETES ELECTRIQUES LIEES AUX TRANSFORMATIONS IRREVERSIBLES
DES STRUCTURES METAL-ISOLANT-METAL SOUS L'EFFET D'UN CHAMP
ELECTRIQUE ELEVE

- I Propriétés générales des structures M-MO-M'
- II Préparation des échantillons
 - 1 - Oxydation anodique
 - 1-1 - Mécanisme de formation de l'oxyde
 - 1-2 - Propriétés et structure de l'oxyde
 - 2 - Oxydation atmosphérique
 - 3 - Réalisation pratique
 - 3-1 - Cas des électrodes de base vaporisées
 - 3-2 - Cas des électrodes de base massives
 - 4 - Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde
- III Circuits de mesure
- IV Etude expérimentale
 - 1 - Transformations irréversibles des structures sous l'effet d'un champ électrique élevé
 - 1-1 - Préclaquage de la structure
 - a) - Etude qualitative
 - b) - Localisation du phénomène
 - 1-2 - Claquage de la structure
 - 1-3 - Relation entre préclaquage et claquage
 - 2 - Propriétés de la structure après préclaquage
 - 2-1 - Influence des gaz
 - 2-2 - Influence de la polarité
 - 2-3 - Influence du temps
 - a) - Essais en courant redressé et alternatif à différentes fréquences
 - b) - Essais de stabilité
 - 2-4 - Influence de la température
 - 2-5 - Influence de la nature des électrodes
 - 2-6 - Influence de la nature de l'oxyde
- V Interprétation théorique
 - 1 - Nature du courant i_x
 - 2 - Nature du courant i_y
 - 3 - Conclusions

CHAPITRE I

PROPRIETES GENERALES DES STRUCTURES EN SANDWICH M - MO - M'

Les travaux de GIAEVER et FISHER sur l'effet tunnel [1] et ceux de MEAD [2] et GEPPERT [3] sur les cathodes froides sont les premiers à mentionner les propriétés des structures formées par une couche diélectrique mince prise en sandwich entre deux couches métalliques.

L'intérêt pratique et théorique de ces expériences s'est avéré, par la suite, considérable et de nombreux travaux ont été faits sur ce sujet [4 à 8].

On sait maintenant que, lorsqu'un champ électrique élevé est appliqué à des films minces de substances isolantes, on observe un courant qui croît exponentiellement avec le champ appliqué.

Les mécanismes qui peuvent expliquer ces caractéristiques sont les suivants : transfert d'ions, courant limité par la charge d'espace, effet Schottky, effet tunnel. Les lois simplifiées de ces divers mécanismes de transfert sont résumées dans le tableau suivant :

Mécanisme	Relation I (V)	Influence de la température
Courant limité par la charge d'espace	$I \propto V^2$	$I \propto \mu$ mobilité des électrons
Effet tunnel	$\frac{I \propto V \text{ (champ faible)}}{I \propto V^2 \exp(-\frac{C}{V}) \text{ (champ élevé)}}$	Sans influence
Effet Schottky	$I = \propto \exp(\beta V^{\frac{1}{2}})$	$I \propto T^2 \exp(-\frac{C}{T})$

Dans le cas général, ces phénomènes sont superposés, mais leur importance relative varie beaucoup en fonction de l'épaisseur de l'oxyde. Il apparaît donc nécessaire de classer ces structures en fonction de ce paramètre beaucoup plus que de la nature des constituants.

Nous distinguerons les trois cas suivants :

1 - Cas des couches minces ($e < 100 \text{ \AA}$)

Les travaux théoriques [9 à 20] basés sur des modèles idéaux formés d'une couche d'oxyde homogène et parfaitement uniforme prise en sandwich entre deux électrodes métalliques également parfaite expliquent d'une manière remarquable les résultats expérimentaux [21 à 24]. Le courant électronique observé doit être attribué à l'effet tunnel qui est mis ainsi en évidence d'une manière simple.

Les expériences de GIAEVER, poursuivies aux très basses températures, en particulier dans le domaine des supraconducteurs, ont permis de déterminer avec précision la largeur de la bande interdite de certains oxydes [25 à 32].

2 - Cas des couches épaisses ($e > 1000 \text{ \AA}$)

Nous entrons dans la catégorie des structures diélectriques utilisées dans les circuits miniaturisés [33 à 35]. Leurs propriétés rejoignent sensiblement celles des condensateurs chimiques classiques [36] [37]. Certains phénomènes anormaux sont mentionnés, en particulier dans la zone de claquage, mais les études sont encore trop limitées pour que l'on puisse en donner une explication.

3 - Cas des couches intermédiaires ($100 \text{ \AA} < e < 1000 \text{ \AA}$)

Les modèles idéaux utilisés ne sont plus valables et ne peuvent expliquer d'une manière satisfaisante les phénomènes observés [6] [21] [38 à 42].

L'effet tunnel devient négligeable. L'influence de la charge d'espace croît. Pour les champs électriques élevés, il peut y avoir abaissement de la barrière de potentiel par effet Schottky, ce qui favorise le passage d'un courant [11]. Les défauts électroniques modifient également la forme de cette barrière [14] [43] [44] et introduisent de nouveaux paramètres qu'il est difficile d'isoler. Citons,

par exemple, les travaux de LAMPERT [45] [46] qui semoient expliquer un phénomène de résistance négative mis en évidence avec des structures du type Niobium-Oxyde de Niobium-Metal [47] [48].

Le sandwich peut, également, être le siège de transformations irréversibles [49] qui donnent naissance à des phénomènes faisant intervenir à la fois les propriétés chimiques et électroniques des constituants : lorsqu'on fait croître la tension appliquée entre les deux électrodes métalliques, le courant, d'abord nul, croît brutalement pour une certaine valeur du champ électrique. Si certaines conditions concernant, en particulier, la vitesse et le temps d'application du champ, ont été respectées, en faisant varier par la suite la tension selon des valeurs lentement croissantes et décroissantes on décrit un cycle $i(V)$ présentant un pic de courant. Ce phénomène, découvert récemment par HICKMOTT [50] [51] et KREYNINA [52], mentionné également par LEBRUN [53], fait l'objet de cette étude.

CHAPITRE II

PREPARATION DES OBJETS

Pour étudier les propriétés électriques des structures en sandwich du type M - MO - M', il est nécessaire d'utiliser une technique de préparation des objets bien adaptée à ce genre d'étude et, en particulier, il faut résoudre les problèmes suivants :

- Obtention d'une couche d'oxyde homogène de propriétés physique et chimique connues, d'épaisseur déterminée.

- Réalisation de contacts interfaciaux M-MO et MO-M' aussi parfaits que possible pour éliminer les discontinuités de champ électrique, et cela sur des surfaces mesurables avec précision.

La couche d'oxyde est obtenue par oxydation anodique ou atmosphérique du métal de base M, la deuxième électrode M' par vaporisation de métal sur l'oxyde. Les dimensions de la surface active sont alors définies par la surface de contact entre l'électrode vaporisée M' et l'oxyde. Ainsi les deux problèmes mentionnés sont résolus.

Nous allons tout d'abord rappeler les techniques d'oxydation anodique et atmosphérique. Ensuite, nous exposerons la réalisation pratique des objets.

1 - OXYDATION ANODIQUE

L'oxydation anodique est une méthode très utilisée pour former, d'une manière reproductible, des couches d'oxyde d'épaisseur déterminée, en particulier dans l'industrie des condensateurs et des microcircuits. Nous étudierons le cas de l'aluminium qui est le métal le plus utilisé.

.../...

1-1 Mécanisme de formation de l'oxyde [54]

La croissance de l'oxyde est due à une migration d'ions qui peuvent être soit les ions O^{2-} soit les ions Al^{3+} . Pendant longtemps, il a été impossible de préciser lequel de ces deux ions était responsable du phénomène. La méthode des traceurs radioactifs a permis de montrer, qu'à tout moment, le film d'oxyde a une structure bien définie, fixée par un sous-réseau d'oxygène. Ce sont les ions métalliques qui se déplacent dans cette structure suivant un processus que nous allons préciser. (Les valeurs respectives des rayons ioniques, 1,4 Å pour O^{2-} et 0,5 Å pour Al^{3+} , confirment intuitivement ce résultat).

Le mouvement des ions se fait en deux temps :

- création d'un ion libre et d'une lacune,
- annihilation de l'ion libre par fixation en position de substitution.

L'ion libre est dû lui-même à l'un ou l'autre des phénomènes suivants :

- A l'interface oxyde-oxygène (c'est-à-dire oxyde-électrolyte), les ions sortent de l'oxyde en créant des lacunes qui peuvent, elles-mêmes, diffuser. Ce processus se répète sur toute la surface et il y a donc création constante de lacunes dans l'oxyde.
- A l'interface métal-oxyde, les atomes quittent le métal et viennent en position interstitielle.
- A l'intérieur de l'oxyde, un ion au repos passe en position interstitielle, toujours sous l'effet du champ électrique, et laisse une lacune.

Cet ion libre peut se fixer de différentes manières :

- A l'interface oxyde-oxygène par recombinaison immédiate avec les ions O^{2-} pour former une nouvelle couche atomique d'oxyde.
- Dans le réseau d'oxygène, par annihilation avec une lacune. Si l'ion était en interstitiel, la lacune disparaît. S'il était en position de substitution, il y a diffusion de la lacune.
- Par échange avec un atome au repos.

.../...

Les probabilités respectives des trois modes de création d'ions libres varient rapidement en fonction du champ électrique et déterminent la vitesse de croissance et le courant d'ions à travers le film. La détermination de ces probabilités permet donc de calculer les équations de croissance [55].

Ces équations, obtenues en ne tenant compte que du processus physique de formation de l'oxyde, sont modifiées par des facteurs faisant intervenir la nature chimique du bain électrolytique. En effet, deux cas se présentent :

a) Le bain est inactif vis-à-vis de l'oxyde.

Il se forme alors un film dur et compact, la couche cessant de croître lorsque le champ électrique est assez faible pour qu'il y ait blocage du courant ionique. On dit qu'on a formé une couche barrière.

Les bains de ce type sont généralement formés à l'aide de sels d'ammonium (tartrates, citrates, carbonates, borates) ou d'acides organiques (acide citrique)

b) Le bain est actif vis-à-vis de l'oxyde qui se dissout partiellement (acide oxalique, acide sulfurique). La couche formée est alors constituée d'une couche barrière très fine en contact avec le métal et d'une couche plus épaisse percée de longs pores débouchants perpendiculaires à la surface [56].

Dans ces conditions, l'épaisseur d'oxyde est fonction non seulement du champ électrique mais également du temps. (Les pores peuvent être bouchés par certaines réactions chimiques, la plus simple étant un chauffage dans l'eau à 100°C [56]).

Dans le cas des bains inactifs, il existe une relation simple entre l'épaisseur de l'oxyde et la tension appliquée dite tension de formation. La valeur moyenne est de 13 à 14 Å par volt [56] [57] [58]. (Elle dépend très légèrement du temps et de la température [60] mais ces facteurs sont négligés dans la majorité des cas). Si on applique, par la suite, une tension inférieure à cette tension de formation, le champ électrique est insuffisant pour provoquer un courant d'ions et le courant est dû à la conductibilité électronique de l'oxyde, donc très faible [59]. Par contre, dans le cas des bains actifs, le courant ionique n'est pas interrompu car la couche barrière reste très fine et la couche d'oxyde croît avec le temps à la base des pores.

1-2 Propriétés et structure de l'oxyde

L'oxyde d'aluminium peut se présenter sous plusieurs formes : les formes déshydratées et les formes hydratées $Al(OH)_3$, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (böhmite), $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (bayerite).

L'ensemble des auteurs s'accorde pour dire que l'alumine formée par oxydation anodique est du type anhydre [55] [57] mais que sa structure dépend à la fois de la tension d'oxydation et de la température.

Pour les faibles tensions, on obtient un oxyde amorphe [55] [58] [61], les atomes d'aluminium étant répartis au hasard ou ayant un ordre à très courte distance pour former des groupes moléculaires orientés dans tous les sens [62].

Par contre, pour les tensions plus élevées (500 à 600 V) on obtient une alumine γ bien cristallisée [33].

Par chauffage de l'alumine amorphe, on passe par toutes les structures intermédiaires et à 400° environ la cristallisation en alumine γ est terminée.

Des mesures physiques donnent pour l'oxyde amorphe une densité moyenne de 3 g/cm³ (2,97 [58]; 3,2 [61]) et une constante diélectrique voisine de 8 (8,7 [58]; 6,87 [34]).

Remarques :

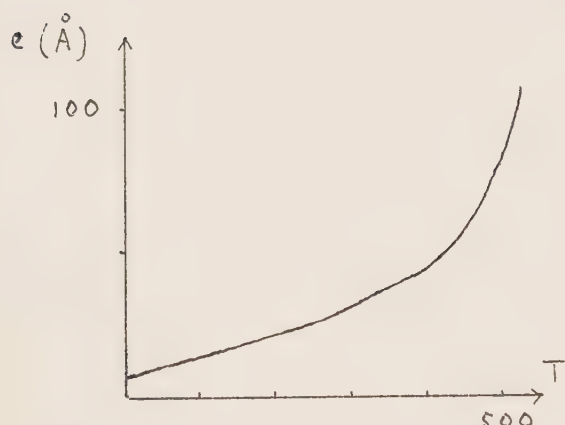
- 1- Si l'oxydation anodique donne un oxyde déshydraté, sur la surface de l'oxyde et au niveau des imperfections géométriques il y a néanmoins adsorption d'une couche d'eau mono ou polymoléculaire qui peut être éliminée par chauffage sous vide.
- 2- Les ions présents dans l'électrolyte peuvent altérer la pureté de l'oxyde.

2 - OXYDATION ATMOSPHERIQUE

A température ambiante, l'aluminium, laissé à l'air libre, se recouvre d'une couche d'oxyde amorphe pouvant atteindre 50 Å environ.

Par chauffage, la couche d'oxyde peut dépasser 100 Å.

.../...



La courbe ci-contre donne l'épaisseur d'oxyde formée après 2 heures d'oxydation en fonction de la température [61]. On remarque que vers 450°C la vitesse de croissance augmente notablement. Cela est dû à une transformation de la structure qui, amorphe à faible température, devient cristalline (Al_2O_3). Quand l'humidité de l'air augmente, la vitesse d'oxydation croît et l'on peut observer le changement de structure dès 350°C. Dans le cas de l'oxydation atmosphérique, les oxydes sont souvent rugueux et non uniformes.

3 - REALISATION PRATIQUE

Le métal de base, M, peut être soit une couche vaporisée soit un échantillon massif. Dans un cas comme dans l'autre, il faut pouvoir étudier les propriétés du sandwich dès vaporisation de la deuxième électrode afin que l'ensemble puisse rester sous vide.

Par vaporisation il faut donc fermer le circuit de mesure et fixer la surface active. De plus, l'isolement entre les deux électrodes doit être réalisé automatiquement.

3-1 Cas des électrodes de base vaporisées

Les supports utilisés sont des plaques de verre de 6 x 3 cm² de surface. Ces supports sont nettoyés très soigneusement (acide sulfurique puis acétone, ou mélange sulfochromique) et, après séchage, sont placés sur un porte objet. L'électrode de base M est obtenue par vaporisation d'aluminium dans un vide poussé (10^{-5} mm Hg) à travers un cache en plexiglass dans lequel est percée une fente de largeur 2 ou 4 mm. L'épaisseur de l'électrode est de 1000 à 2000 Å.

- Oxydation anodique

Le bain utilisé est du citrate d'ammonium à 3 %, à température ambiante. L'échantillon vaporisé est pris comme anode, la cathode est une plaque d'aluminium ou d'acier inoxydable. La tension d'oxydation est fonction de l'épaisseur désirée.

.../...

Les électrodes étant immergées, on fait croître la tension afin de donner à l'intensité une valeur maximale de $0,4 \text{ mA/cm}^2$. La couche d'oxyde se forme et l'intensité a tendance à diminuer. On la maintient constante en augmentant la tension jusqu'à ce que celle-ci ait atteint la valeur limite désirée. A ce moment, la tension restant constante, l'intensité décroît jusqu'à devenir sensiblement nulle. L'oxydation est alors terminée. L'opération dure quelques minutes.

Si le nettoyage du support de verre a été insuffisant, l'électrode se décolle ou se corrode par piqûres et il est alors impossible de poursuivre l'oxydation dans de bonnes conditions.

- Oxydation atmosphérique

L'objet est placé dans un four. La température et le temps d'oxydation dépendent de l'épaisseur désirée.

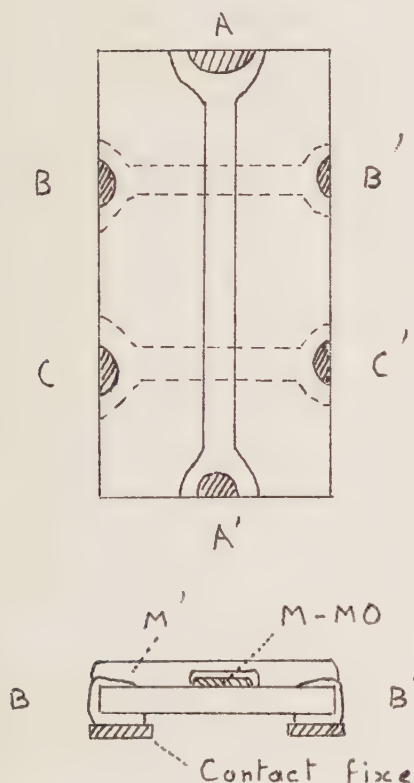
- Préparation de la structure finale

Sur un porte objet, on place 6 contacts fixes reliés au circuit de mesure. Sur le support de verre on place également 6 contacts en peinture à l'argent de telle façon que lorsque le support est placé sur le porte-objet les contacts soient accolés.

On place alors l'ensemble sous vide et on vaporise la deuxième électrode M' à travers un cache suivant les lignes BB' et CC' (largeur des fentes du cache : 2 et 4 mm).

Les contacts A et A' sont donc reliés à l'électrode M , les contacts BB' et CC' à l'électrode M' . On voit ainsi que le circuit de mesure est fermé. La surface active a la forme de carrés de 2×2 ou $4 \times 4 \text{ mm}^2$ de surface ou d'un rectangle de $2 \times 4 \text{ mm}^2$.

Il est alors possible d'étudier les propriétés électriques du sandwich.

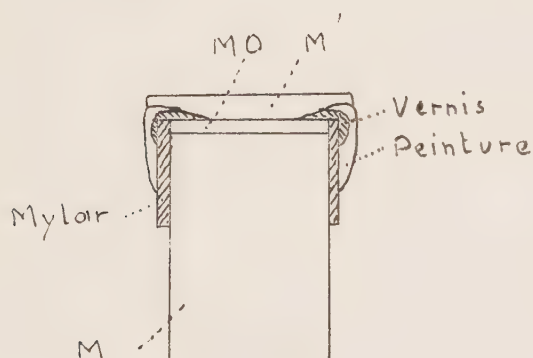


.../...

3-2 Cas des électrodes de base massives

L'électrode se présente sous la forme d'un rondin d'Al à 99,99%, de diamètre 15 mm et hauteur 2 cm, ou d'une tôle d'aluminium de même pureté, d'épaisseur 1 mm. Quelques échantillons ont également été préparés avec du titane.

Les problèmes d'isolement sont plus difficiles à résoudre dans ce cas. Ils sont résolus de la manière suivante : après polissage (alumine 15 heures) et oxydation (même méthode que dans le cas précédent), on entoure la partie cylindrique de l'électrode de Mylar

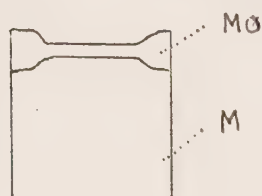


A l'aide d'un vernis isolant, on assure l'isolement sur la face plane et on définit la surface active de la structure qui se présente donc sous la forme d'un cercle dont le diamètre peut varier entre 5 et 10 mm.

Sur l'ensemble Mylar-Vernis, on place alors une couche de peinture à l'argent. La base du cylindre (électrode M) et le contact en peinture à l'argent sont reliés au circuit de mesure. L'ensemble est placé sous vide. La deuxième électrode (M') est vaporisée sur la surface plane et le contact en peinture à

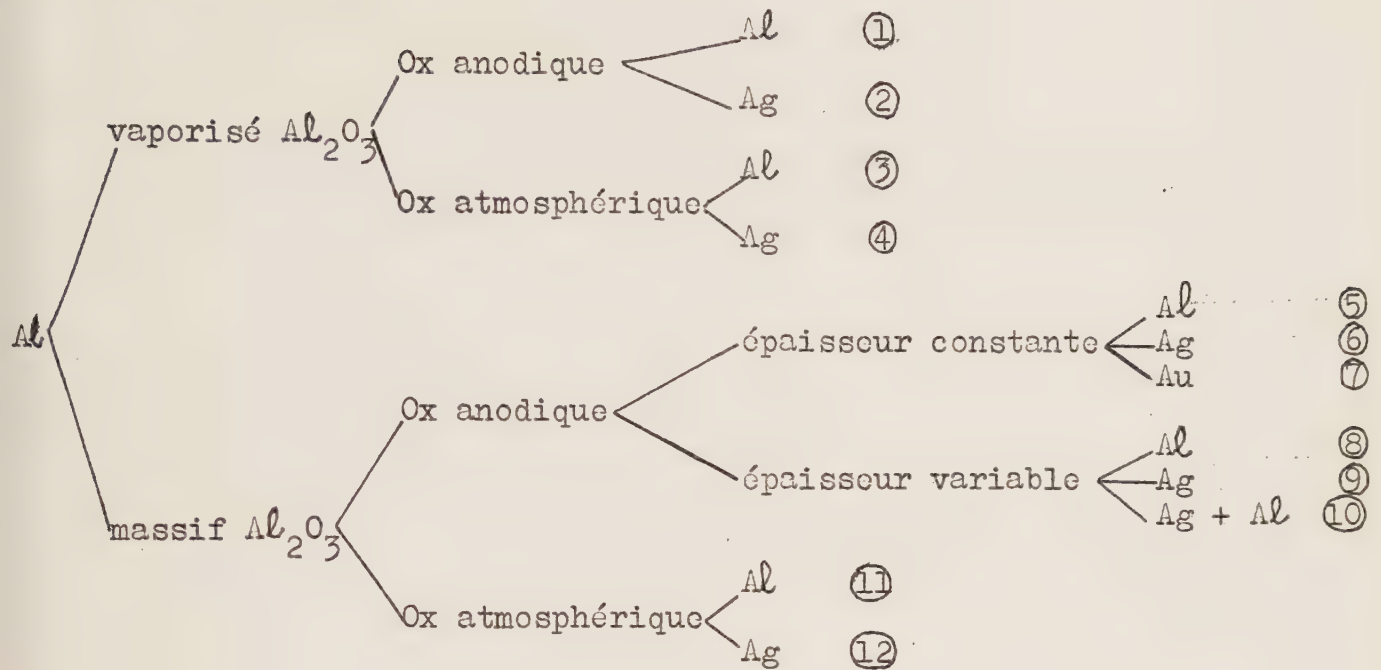
l'argent. Le circuit est alors fermé et la structure peut être étudiée.

Avec ces échantillons massifs, il est également possible de réaliser d'une manière simple un sandwich à épaisseur d'oxyde variable dont on verra plus loin l'utilité. Il suffit de placer sur l'échantillon après polissage, une goutte de vernis et de faire une oxydation sous tension élevée (100 volts par exemple). On retire alors la goutte de vernis protecteur sous laquelle l'oxyde n'a pu se former et on procède à une deuxième oxydation sous faible tension (10 volts).



Sur la partie centrale, l'épaisseur d'oxyde est faible alors que sur la partie périphérique elle est plus importante. Le rapport des épaisseurs est égal au rapport des tensions d'oxydation. La structure définitive est alors obtenue comme dans le cas précédent.

Le tableau suivant résume la nature des différents échantillons :



Ti - massif TiO₂ - Ox anodique - Al

4 - MESURE DE L'ÉPAISSEUR DE L'OXYDE

Il existe différentes méthodes pour mesurer une épaisseur d'oxyde (pesée, variation de résistance de l'échantillon, mesure optique etc...). Dans notre cas, où l'épaisseur à mesurer est très faible (quelques centaines d'angstroems) une seule méthode est susceptible de donner une précision suffisante. De plus, la forme des échantillons s'y prête particulièrement. Il s'agit de déterminer l'épaisseur en mesurant la capacité du sandwich M-MO-M'.

En effet, si C est cette capacité :

$$C = \frac{\epsilon S}{e} \quad e = \frac{\epsilon S}{C}$$

ϵ étant la constante diélectrique de l'oxyde qui est connue [34] [58], S la surface du condensateur et e l'épaisseur de l'oxyde.

.../...

Dans ces conditions, si C est exprimé en pF, S en mm^2 et e en $\text{\AA}$, en prenant $\xi = 8 \xi_0$

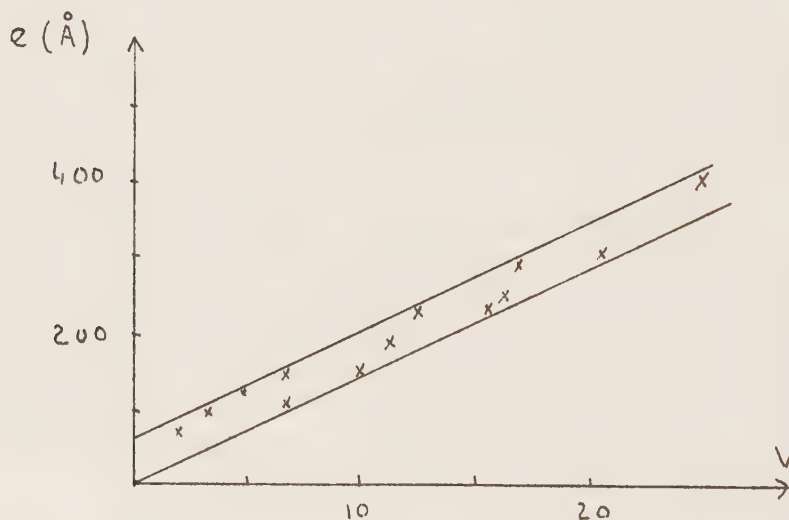
$$e = 7,8 \cdot 10^5 \frac{S}{C}$$

En tenant compte des dimensions des échantillons, nous voyons que la capacité sera comprise entre 10.000 et 100.000 pF, donc parfaitement mesurable. Nous utilisons pour cela un pont d'impédance Metrix Mod. 626 B sous 1000 c/s.

Remarques :

- La valeur de e ainsi déterminée est une valeur moyenne. Les irrégularités de la couche étant faibles, c'est sensiblement la valeur réelle.
- La relation $e(V)$ entre épaisseur et tension d'oxydation devrait permettre de connaître immédiatement l'épaisseur à partir de la tension (voir paragraphe 1-1). En réalité, on s'écarte légèrement de cette loi linéaire à cause de l'influence du temps, de la température, de la composition de l'électrolyte, de l'épaisseur d'oxyde naturel etc..

La courbe e (déterminée par mesure de capacité) en fonction de V (tension d'oxydation) met en évidence cette dispersion. Pour les mesures précises, on ne peut donc se contenter de la loi théorique.



-O-O-O-

CHAPITRE III

CIRCUITS DE MESURE

Les échantillons sont placés sous vide (10^{-5} mm Hg), les contacts fixes du porte objet (et par conséquent les électrodes M et M') étant reliés à des passages étanches. Ces passages étanches sont, eux-mêmes, reliés aux circuits de mesure.

Les générateurs de tension sont, suivant la forme du signal désiré, les suivants :

- 1 - Batterie (6 ou 12 V)
- 2 - Redresseur double alternance (Appareil Jaudoin-Prom)
- 3 - Source alternative (réseau)

Dans ces trois cas, la variation de tension se fait manuellement à l'aide d'un potentiomètre P.

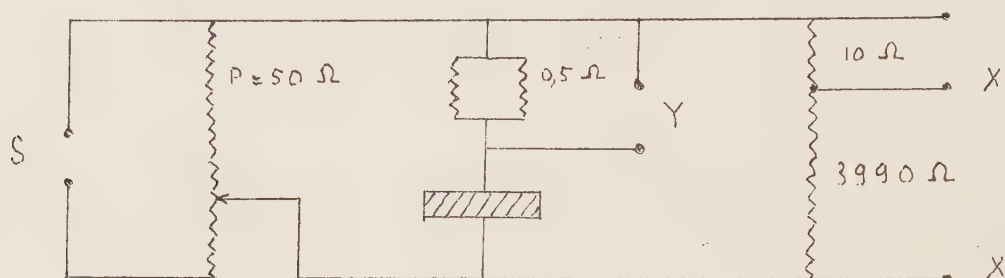
- 4 - Générateur T B F C R C Mod GB 64 (signal en dent de scie ou sinusoïdal).

Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser un adaptateur d'impédance. En effet, l'impédance de sortie de ce générateur est de 10.000 Ω , celle du circuit d'utilisation de quelques ohms. Nous injectons donc le signal en S par l'intermédiaire d'un montage de DARLINGTON. Le potentiomètre P est alors réglé au maximum. De plus, l'alternance positive devant seule être conservée, une diode est placée entre les bornes de sortie du générateur TBF.

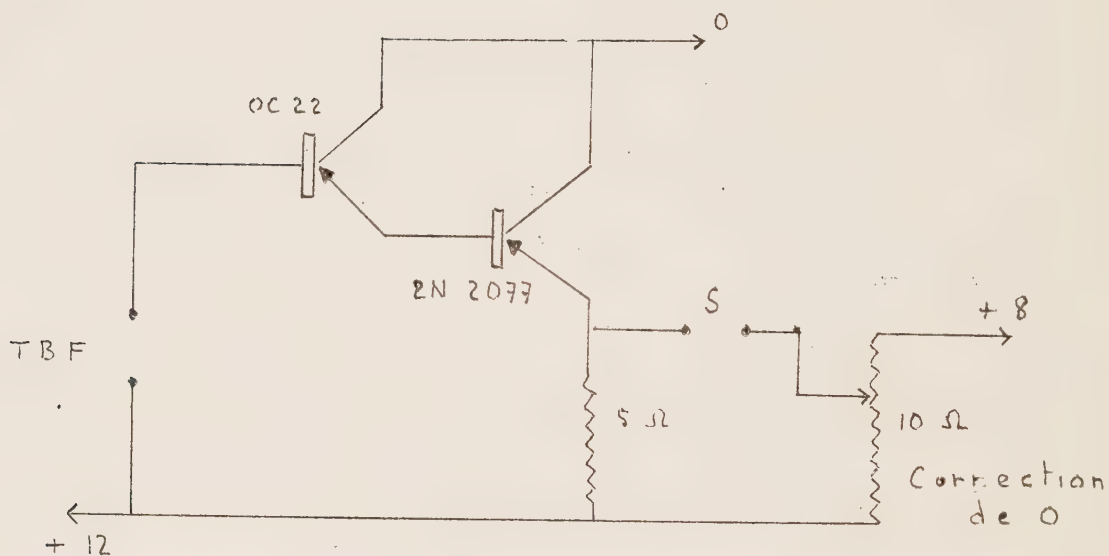
L'enregistrement direct des courbes $i(V)$ se fait à l'aide d'un enregistreur SEFRAM Lu XY trace type TR 4 VAD. Le calibre maximal étant 50 mV alors que les tensions et intensités à enregistrer sont respectivement de 20 V et 200 mA, nous utilisons en tension (X) un pont réducteur de rapport $\frac{1}{400}$ et en intensité (Y) une résistance série de 0,5 ou 0,25 Ω .

.../...

L'inertie de l'enregistreur n'est pas négligeable et, pour les signaux rapides, les courbes sont observées sur un oscilloscope CRC type OC 422 C en position Lissajous, placé entre les bornes X' et Y.



Circuit d'utilisation



Montage de DARLINGTON

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE1 - TRANSFORMATIONS IRREVERSIBLES DE LA STRUCTURE SOUS L'EFFET D'UN CHAMP ELECTRIQUE ELEVE.1-1 Préclaquagea) - Etude qualitative

Appliquons entre les deux électrodes M et M', une différence de potentiel V lentement croissante puis décroissante de manière à décrire un cycle. Les courbes $i(V)$, enregistrées sur le SEFRAN, ont des aspects totalement différents d'un cycle au suivant.

Prenons le cas d'une structure type $Al - Al_2O_3 - Al$. Les résultats peuvent se résumer ainsi :

- 1 - La tension croît. L'intensité reste nulle jusqu'à ce que la tension ait atteint une valeur V_1 . Elle croît alors brutalement (le champ $\frac{V_1}{e}$ est de l'ordre de 2 à $4 \cdot 10^6$ V/cm). Courbe 1a

Si la tension décroît, l'intensité n'est plus nulle et on enregistre une courbe $i(V)$.

Pour les cycles suivants, et à condition que la tension maximale reste inférieure à V_1 , on obtient la même courbe $i(V)$ qui reste stable. Courbe 1b

- 2 - Augmentons la tension au-delà de V_1 . Il y a, à nouveau, apparition d'une asymptote verticale pour une valeur V_2 voisine de V_1 et, pour les cycles suivants, l'intensité conserve une valeur supérieure à ce qu'elle était précédemment. Courbe 2a

Si l'augmentation de tension est trop brutale, il y a, au contraire, décroissance de l'intensité qui peut s'annuler. Courbes 2b 2c

.../...

- 3 - Lorsque le couple (i, V) a atteint une certaine valeur, variable d'un échantillon à l'autre, en faisant décroître la tension il y a apparition d'un pic de courant pour une valeur V_0 de la tension
Courbe 3a
- 4 - A partir de ce moment, le pic de courant est obtenu pour les valeurs croissantes et décroissantes de la tension et sa position est stable.
Courbe 4a

Lorsque la tension V_M en bout de cycle croît, l'intensité au pic croît (Des intensités au pic de 5 à 10 A/cm² ont pu être observées).
Courbe 4b

Lorsque la tension V_M atteint une valeur V_c , il y a, au contraire, diminution de l'intensité qui s'annule. C'est le claquage de la structure. Le champ $\frac{V_c}{d}$ est voisin de 10⁷ V/cm
Courbe 4c

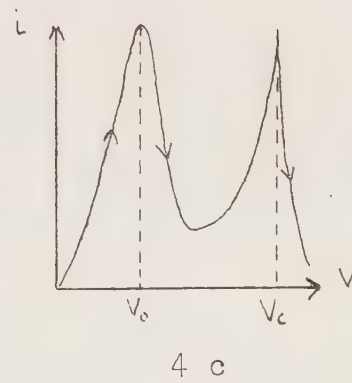
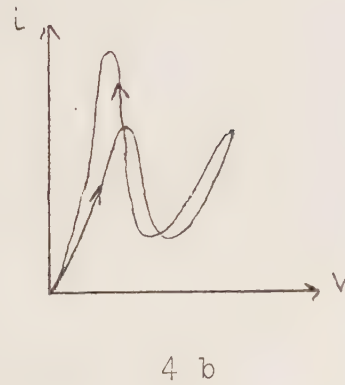
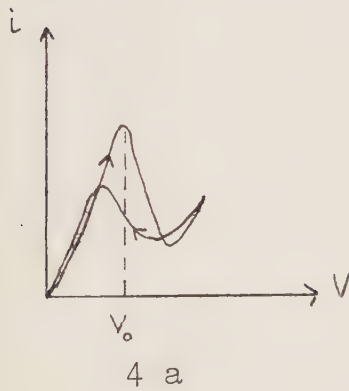
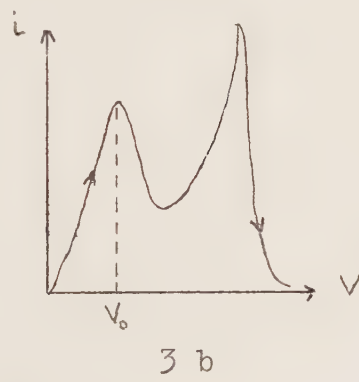
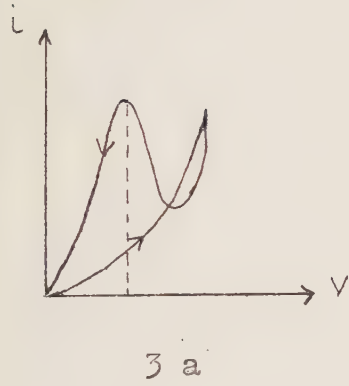
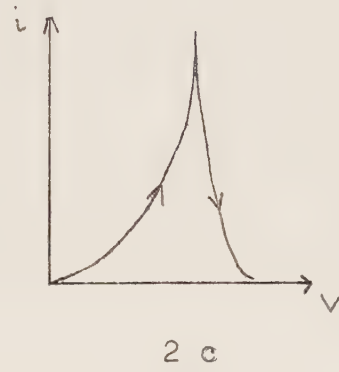
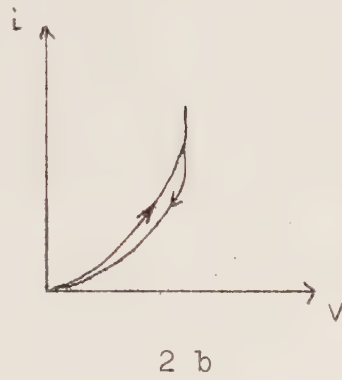
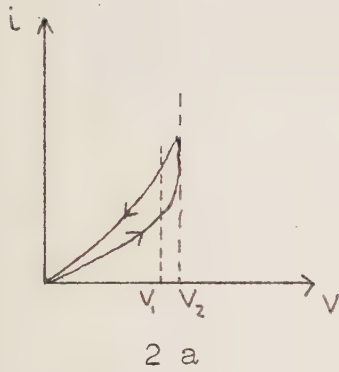
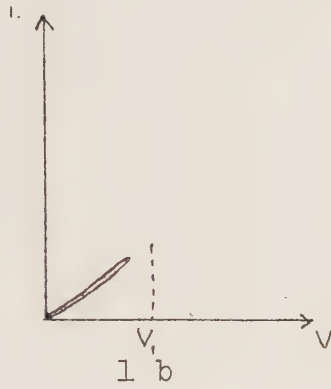
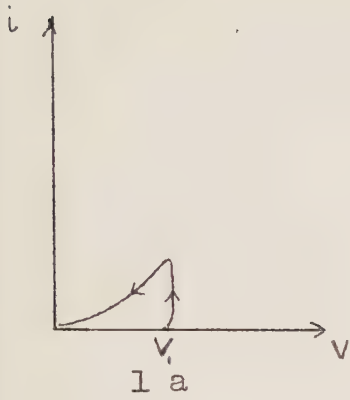
Avant d'étudier plus en détail les conditions d'apparition du phénomène, mentionnons les résultats de quelques expériences préliminaires :

- A la pression atmosphérique, dans l'air, il est impossible d'obtenir un pic de courant.
- Lorsque la structure a été formée, c'est-à-dire lorsqu'il y a eu apparition du pic de courant, l'asymptote verticale est observée pour une valeur V très différente de V_1 .
- Si on fait alors une vaporisation de métal sur l'électrode supérieure, la résistance du sandwich M-MO-M' devient très faible (quelques ohms). Il y a donc contact direct entre les deux électrodes.

Les essais ont porté sur plus de 300 échantillons des différents types, avec des épaisseurs d'oxyde variant de 100 à 600 Å et, dans tous les cas, le phénomène étudié est resté identique.

.../...

Différents types de caractéristiques $i(V)$ observées en cours d'étude



b) - Localisation du phénomène

Nous avons mentionné, au paragraphe précédent, qu'en présence d'air, le pic de courant disparaissait. Ce phénomène est donc limité aux parties de la structure qui sont en contact avec l'air dont la diffusion à travers l'électrode supérieure n'est pas à envisager.

Pour éviter qu'une partie de l'oxyde actif soit en contact direct avec l'air, comme dans le cas des échantillons formés avec deux électrodes vaporisées, nous utilisons alors des échantillons massifs à épaisseur d'oxyde variable.

L'épaisseur de l'oxyde sur la partie centrale de l'échantillon étant beaucoup plus faible que sur la partie périphérique (rapport $\frac{1}{10}$), le champ électrique y est beaucoup plus élevé, ce qui permet d'affirmer que cette partie centrale est aussi la partie active de l'oxyde qui est ainsi isolée du milieu ambiant.

Avec les échantillons de ce type, d'une part le phénomène est identique et disparaît à l'air, d'autre part le claquage est limité à la partie centrale (ce qui justifie la remarque précédente).

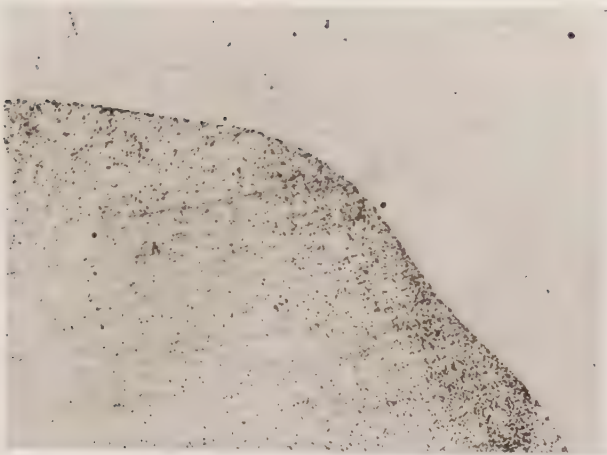
Il faut alors remarquer que quel que soit le type d'échantillon utilisé, on peut voir sur l'électrode supérieure, par étude au microscope, lorsqu'un courant a traversé la structure, des trous de diamètre variable ($\sim 1\mu$) souvent localisés sur les bords de la surface active (voir photographies).

Nous en déduisons deux résultats importants :

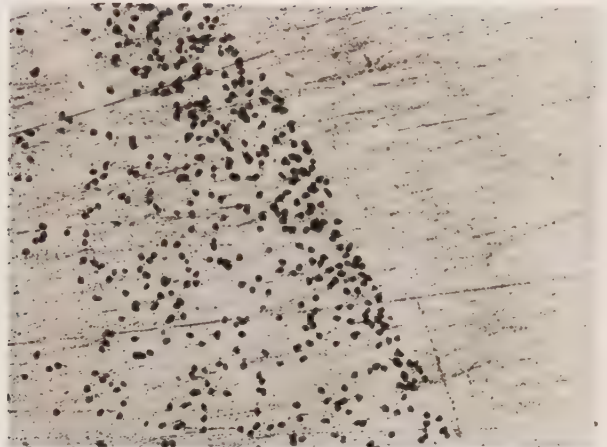
- la présence d'un courant pour les valeurs de la tension V inférieures à V_1 montre que la structure a subi, au cours du premier cycle, une transformation irréversible. Cette transformation se traduit par l'apparition de trous dans l'électrode supérieure.
- L'influence de l'air ne peut être expliquée que si le phénomène est localisé à l'emplacement de ces trous. Ceux-ci traversent également l'oxyde et certains mêmes peuvent déboucher sur l'électrode de base (ce qui explique qu'après une deuxième vaporisation, il y ait contact direct). L'air agit alors sur la surface latérale de ces cavités.

.../...

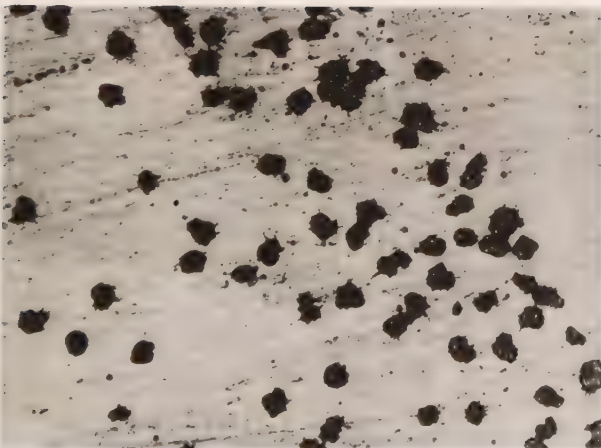
PLANCHE 1 : Micrographies d'échantillons après préclaquage



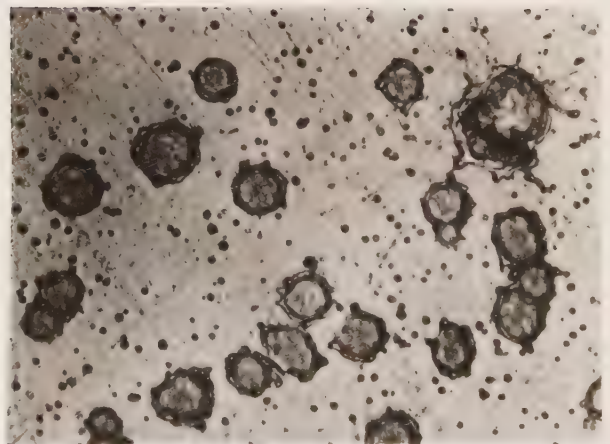
Echantillon massif Al-Al₂O₃-Ag
Epaisseur variable - X 50



Echantillon massif Al-Al₂O₃-Al
Epaisseur variable - X 100



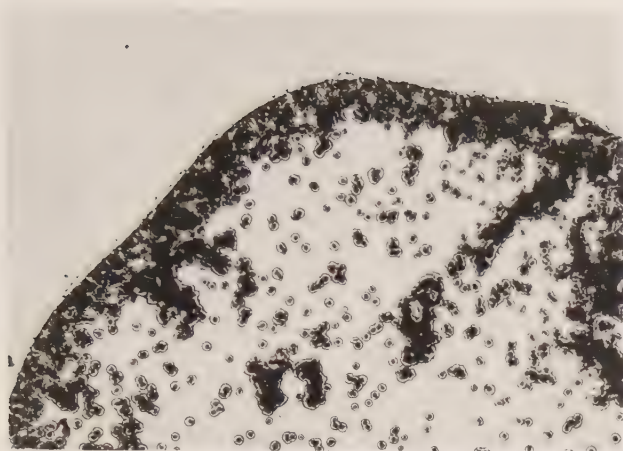
Echantillon massif Al-Al₂O₃-Al
Epaisseur variable - X 200



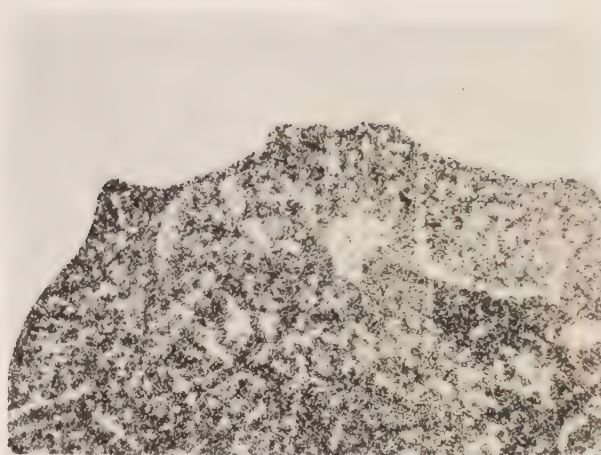
Echantillon massif Al-Al₂O₃-Ag
Epaisseur variable - X 1000



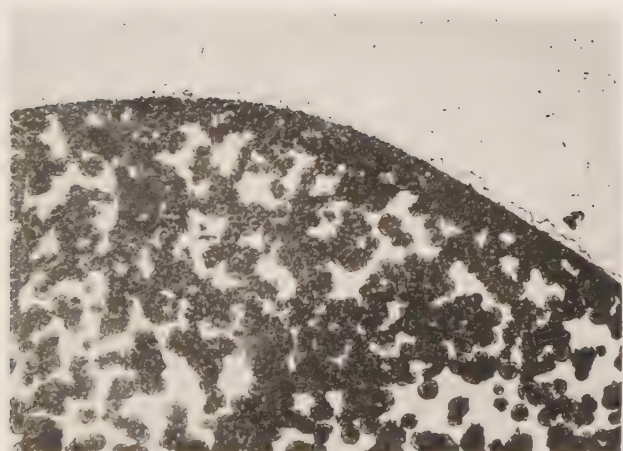
PLANCHE 2 : Micrographies d'échantillons après claquage



Echantillon massif Al-Al₂O₃-Al
Claquage par effet de bord - X 50



Echantillon massif Al-Al₂O₃-Al
Claquage généralisé - X 50



Echantillon massif Al-Al₂O₃-Al
Claquage généralisé - X 100



Echantillon vaporisé Al-Al₂O₃-Al
Claquage par effet de bord - X 200

1-2 Claquage de la structure

Nous avons déjà montré que le claquage se traduisait par une chute brutale de l'intensité (courbes 2c 3b 4c).

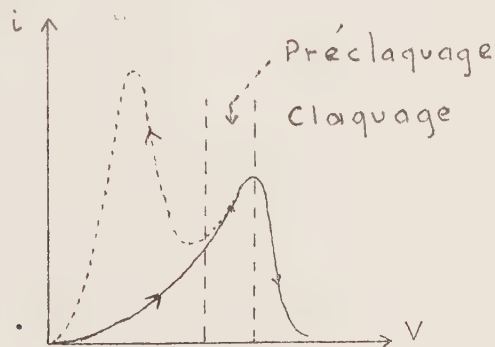
L'étude au microscope permet de préciser que :

- le claquage est souvent un effet de bord. Cet effet est très visible sur les échantillons à épaisseur d'oxyde variable : la partie centrale de l'électrode supérieure est restée pratiquement intacte alors qu'au niveau de la discontinuité d'épaisseur elle est très perturbée, la liaison avec la partie périphérique étant rompue (voir photographie).
- le claquage est dû à une coalescence des trous mentionnés plus haut qui grossissent jusqu'à provoquer la rupture de l'électrode supérieure.

Remarque : L'effet de bord est expliqué par la chute de potentiel entre les parties latérales et centrales de l'électrode supérieure qui est traversée par un courant important [21] .

1-3 Relation entre préclaquage et claquage. Conclusions préliminaires.

Il existe une relation directe entre les phénomènes de préclaquage et de claquage. Ceux-ci traduisent simplement le degré d'irréversibilité ou de perturbation atteint au cours de l'augmentation de tension.



L'apparition du pic de courant est due à la création de cavités, le claquage à la coalescence de ces cavités. Nous justifions ainsi l'emploi du terme préclaquage pour désigner le premier phénomène.

Précisons cette notion et, pour cela, étudions les courbes enregistrées au cours des premiers cycles.

Après les courbes de type 1a, nous pouvons obtenir des courbes de type 2a, 2b ou 3a.

L'expérience permet de dire que pour pouvoir observer un pic de courant pour les tensions décroissantes, il faut qu'il y ait eu diminution de l'intensité pour la valeur V_M de la tension en bout

.../...

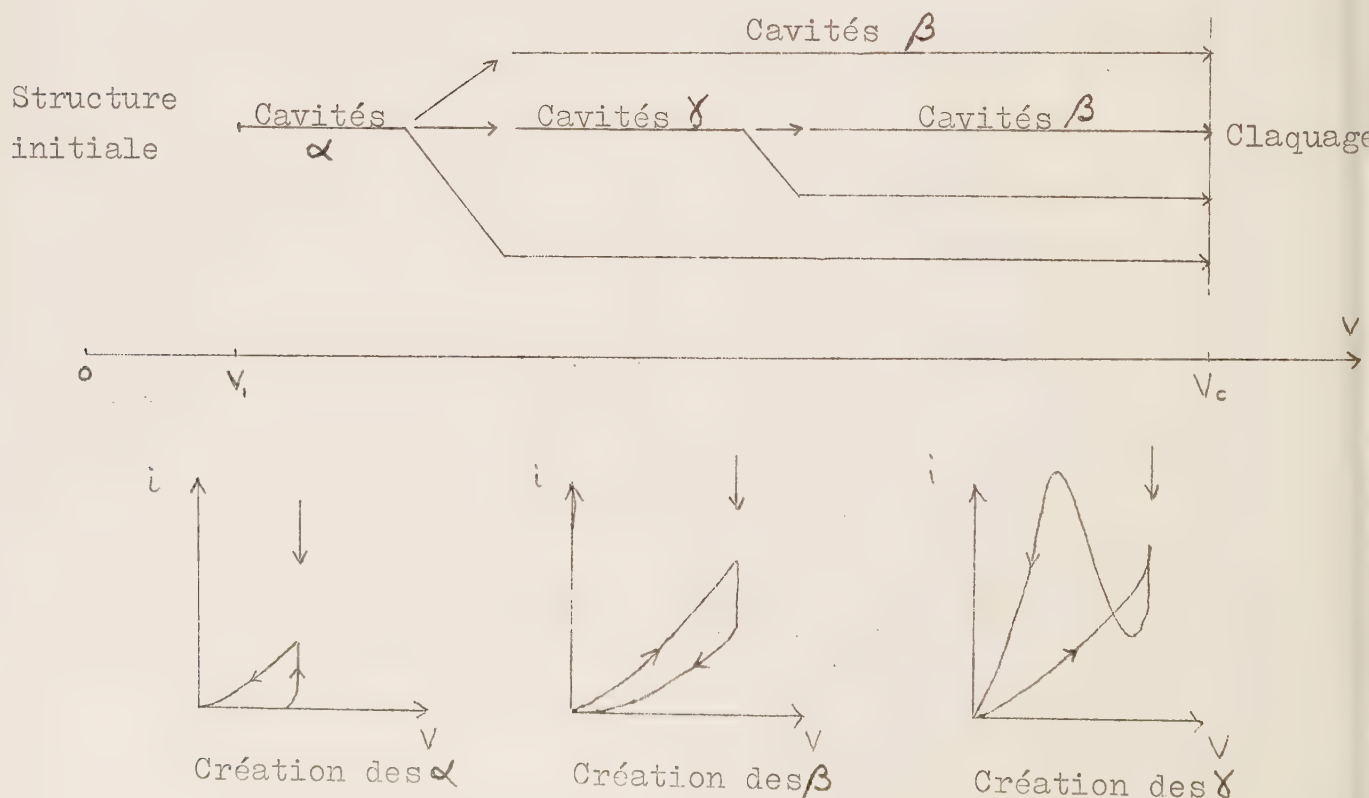
de cycle (courbe 3a). C'est à ce moment que l'évolution de la structure permet l'apparition du pic.

Remarque : Il est possible qu'une diminution d'intensité pour la valeur V_M n'entraîne pas l'apparition de la résistance négative (courbe 2b). Il est alors nécessaire d'atteindre une tension V_M' supérieure où le même phénomène peut se reproduire.

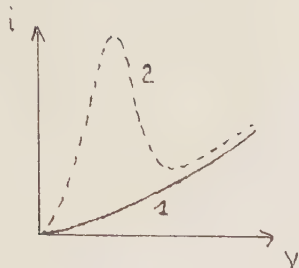
Sans donner encore la structure exacte des défauts créés, que nous appellerons "cavités" d'après leur apparence macroscopique, nous pouvons donc déjà noter que les différents phénomènes observés sont dus à une évolution de ces défauts. Sur un échantillon dont la caractéristique courant-tension présente un pic de courant, nous trouverons :

- α - des cavités formées lors de l'apparition de l'intensité et toutes les fois que l'asymptote verticale est atteinte.
- β - des cavités claquées qui ne peuvent plus présenter le phénomène de résistance négative. Leur création entraîne une diminution d'intensité.
- γ - des cavités qui sont responsables du phénomène étudié.

Le schéma simplifié des différentes transformations est le suivant :



Reprenons alors une courbe type présentant un pic d'intensité. Elle résulte de l'addition de deux courants d'origine différente:

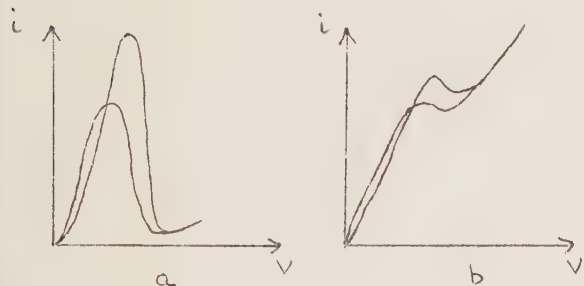


Le courant 1, dû aux cavités α
Le courant 2, dû aux cavités γ .

Les proportions relatives du nombre de cavités α et γ auront une influence directe sur la forme de la courbe.

Prenons deux cas extrêmes :

- a) le nombre de cavités α est presque nul
- b) le nombre de cavités α est très supérieur au nombre de cavités γ .



Ces deux types de courbes ont effectivement été observés pour un certain nombre d'échantillons.

De même, l'intensité totale sera fonction non pas des dimensions de la surface active, mais du nombre de cavités α et γ créées. Il est donc impossible de prévoir à priori cette intensité, même si la surface active est connue. Elle dépend essentiellement des conditions de préclaquage. Des couches de dimensions géométriques identiques ont présenté des intensités relatives pouvant aller de 1 à 100.

Conclusion

La structure $Al-Al_2O_3-Al$, ou plus généralement $M-MO-M'$, présente un effet de résistance négative. Cet effet est dû à la nature de la structure et non de l'un ou l'autre des constituants. (On ne peut plus parler de propriétés de l'oxyde).

- Par application d'un champ électrique, il y a transformation irréversible du sandwich et création de cavités (α)
- Si le champ électrique augmente encore il y a grossissement et coalescence de ces cavités (formation des β) jusqu'à création d'une solution de continuité entre les parties centrales et latérales de l'électrode supérieure. C'est le claquage.
- Entre ces deux domaines, c'est-à-dire à un degré de transformation intermédiaire, il peut y avoir établissement de la résistance négative (formation des γ).

.../...

2 - PROPRIETES DE LA STRUCTURE APRES PRECLAQUAGE

Nous avons déjà mentionné certaines de ces propriétés. Des expériences ont été effectuées pour essayer d'en déterminer l'origine et nous allons, dans ce paragraphe, les décrire en détail. Les résultats n'ont pu être précisés que par le dépouillement d'un grand nombre de courbes, mais nous nous bornerons à donner ici le comportement d'un échantillon type.

2-1 Influence du milieu ambiant

a) Influence de l'azote

Prenons un échantillon préclaqué dont la caractéristique courant-tension présente un pic et plaçons-le sous azote à pression atmosphérique. La caractéristique ne subit aucune modification sensible.

Il en est de même sous hélium et autres gaz inertes [50]

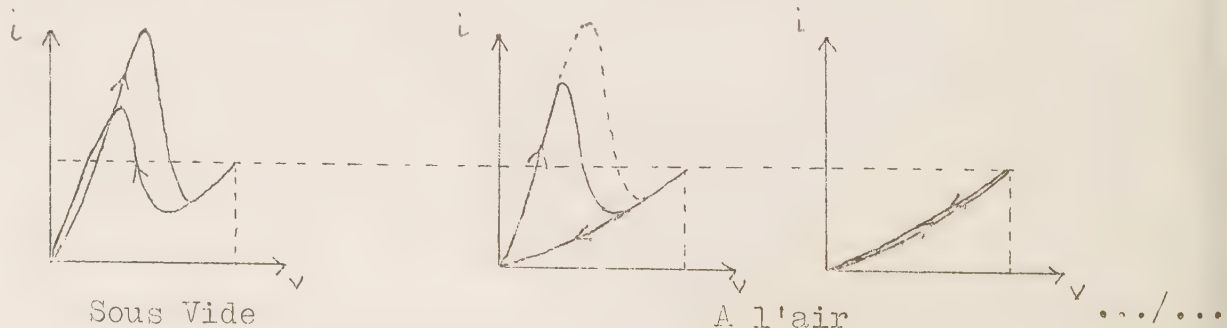
b) Influence de l'oxygène

Plaçons maintenant l'échantillon à l'air libre : le pic courant disparaît. L'azote et les gaz rares n'ayant aucune influence c'est donc l'oxygène qui modifie la cinétique du phénomène.

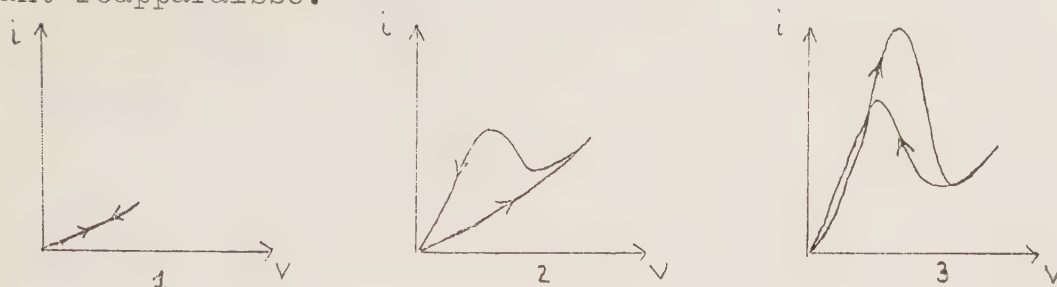
Etudions son influence aux différents stades de transformation de la structure, c'est-à-dire au cours des premiers cycles.

- Avant préclaquage (courbe 1b) : les caractéristiques de l'échantillon placé sous vide ou à l'air sont identiques.

- Après préclaquage (courbe 4a) : aux faibles tensions, les courbes demeurent tout d'abord confondues, puis, à mesure que la tension croît, elles divergent, l'intensité décroissant dans le cas où l'échantillon est à l'air. Pour la deuxième partie du cycle et pour les cycles suivants il n'y a plus apparition d'un pic de courant.



Remettons alors l'échantillon sous vide : il est nécessaire d'atteindre une tension élevée en bout de cycle pour que le pic de courant réapparaisse.



Pour la courbe 1, la tension est restée insuffisante et l'on n'observe pas de pic. Par contre, on voit sur la courbe 2, pour laquelle la tension maximale est plus élevée, que le pic réapparaît aux tensions décroissantes. Il apparaît alors sur la courbe 3 pour les deux branches du cycle.

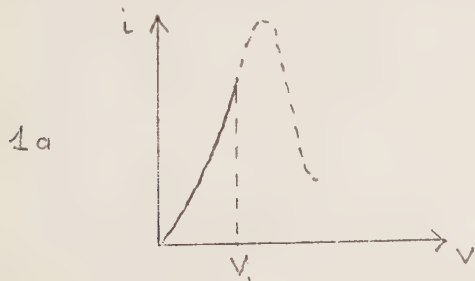
Remarque : Si l'échantillon préclaqué est mis à l'air pendant plusieurs jours sans être soumis à tension, puis remis sous vide, la courbe ne subit aucune modification sensible.

Appliquons à cette expérience, les résultats de nos premières conclusions.

Dans le premier cas, avant préclaquage, seules des cavités α ont été créées et l'influence de l'oxygène est nulle. Dans le deuxième cas, après préclaquage, où l'on a donc à la fois des cavités α et γ , les courbes montrent qu'en présence d'oxygène, seule l'intensité due aux cavités α subsiste. Il n'y a plus en effet de pic de courant.

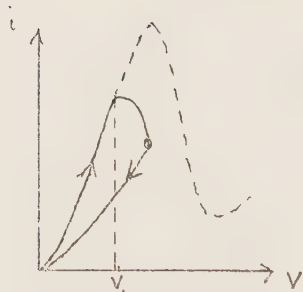
$$\begin{aligned} \text{Donc, sous vide : } i &= i_{\alpha} + i_{\gamma} \\ \text{sous oxygène : } i &= i_{\alpha} \quad i_{\gamma} = 0 \end{aligned}$$

L'étude fine de l'influence de l'oxygène nous permet de faire une remarque importante. Pour cela, précisons la forme de la caractéristique obtenue à l'air.



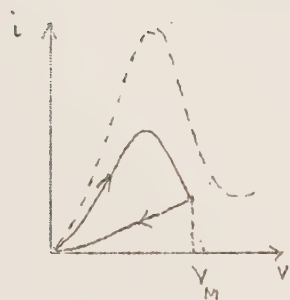
a) Jusqu'à la valeur V_1 du potentiel, les courbes obtenues sous vide et à l'air sont confondues (Pour les cellules $Al-Al_2O_3-Al$ $V_1 \simeq 2$ volts).

.../...

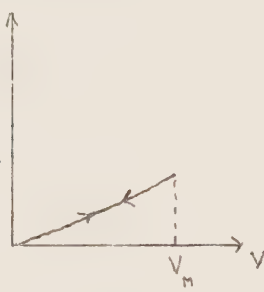


Cette partie de la courbe peut être obtenue aussi longtemps que la tension en bout de cycle reste inférieure à V_1 .

Pour une valeur supérieure à V_1 , on s'écarte de la courbe obtenue sous vide.

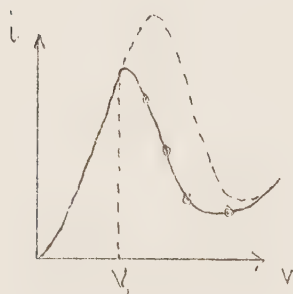


- 1 b -



- 2 b -

- b) Chaque fois que le potentiel V_M en bout de cycle est supérieur à ce qu'il était au cycle précédent l'intensité diminue jusqu'à prendre une valeur d'équilibre qui dépend de V_M (1b). Si l'on ne dépasse pas cette tension V_M , les courbes restent alors stables (2b).



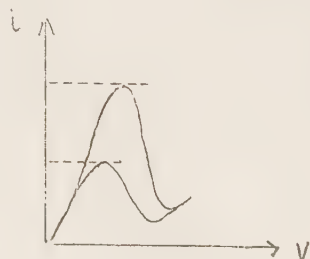
La courbe enveloppe de ces valeurs d'équilibre ressemble à la courbe obtenue pour un échantillon placé sous vide, mais avec décalage du pic vers la gauche. La différence essentielle est la suivante. Sous vide, la transformation est réversible. A pression atmosphérique, elle est irréversible.

Pour régénérer la structure après étude à l'air, il faut atteindre un potentiel élevé sous vide. Le pic réapparaît alors.

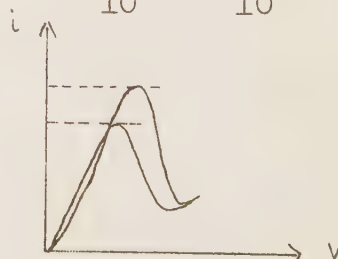
c) Influence de l'hydrogène

Plaçons l'échantillon préclaqué sous hydrogène à pression atmosphérique.

L'allure de la courbe n'est pas modifiée, mais le rapport des intensités au maximum (valeurs croissantes et décroissantes de la tension) croît. Il passe par exemple de $\frac{5}{10}$ à $\frac{7,5}{10}$.



Sous vide



Sous hydrogène

Il y a donc diminution de l'hystérésis entre les deux branches du cycle.

2-2 Influence de la polarité

- Au cours du préclaquage

Quel que soit le type d'échantillon étudié, la structure est "formée" d'une manière satisfaisante lorsque l'électrode vaporisée supérieure est reliée au potentiel +.

Dans le cas des échantillons massifs, il est impossible d'obtenir une courbe avec pic de courant lorsque l'électrode massive est positive. On décrit des courbes de type 2 jusqu'au claquage (courbe 2c).

Dans le cas des échantillons vaporisés, il est possible d'obtenir un pic de courant lorsque l'électrode en contact avec le support de verre est positive, mais il faut alors atteindre un champ plus élevé et l'électrode supérieure négative est très perturbée.

- Après préclaquage

La structure ayant été préclaquée avec l'électrode vaporisée supérieure reliée au potentiel positif, si on inverse alors la polarité, la courbe n'est pas modifiée. (Dans le cas des échantillons massifs, l'intensité devient parfois plus faible).

En particulier, la tension au maximum de courant reste la même. Il faut donc éliminer l'effet possible des potentiels de contact puisque le résultat est identique dans le cas des couches dissymétriques du type $Al-Al_2O_3-Ag$ ou $Al-Al_2O_3-Au$.

2-3 Influence du temps

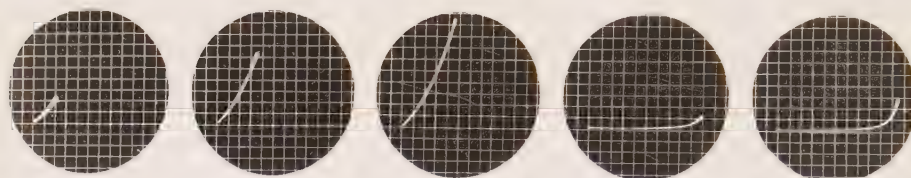
a) Essais en courants redressés et alternatifs à différentes fréquences.

- Etude en alternatif 50 Hz redressé double alternance.

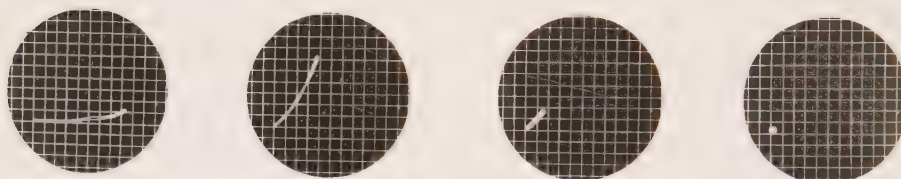
Toutes les expériences précédentes ont été faites avec une tension continue lentement variable, la durée des cycles étant de 10 à 20 s. Nous étudions, maintenant, le comportement de la cellule sous l'effet d'un signal rapide.

.../...

Les courbes obtenues pour différentes valeurs de la tension de crête ont été observées à l'oscilloscope et photographiées.



TENSIONS CROISSANTES



TENSIONS DECCROISSANTES

X 2,4mm : 1,5 V
Y 2,4mm : 0,1 A/cm²

Il n'y a plus de pic de courant. L'impédance de la cellule ne varie plus comme précédemment en fonction de la tension instantanée mais dépend uniquement de la valeur de la tension maximale.

Reportons sur un même système d'axe les différentes courbes :



Tensions croissantes



Tensions décroissantes

.../.

Jusqu'au pic de courant, l'impédance de la cellule reste sensiblement constante. A partir du pic, elle croît et la pente de la courbe diminue jusqu'au minimum de courant où elle atteint sa valeur la plus faible.

Entre le maximum et le minimum de courant, les courbes sont souvent instables.

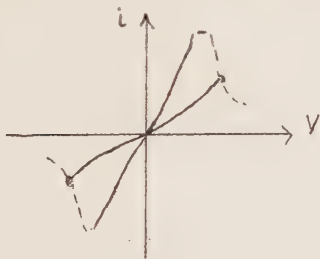
L'enveloppe des courbes $i(V)$ en alternatif redressé est identique à la courbe $i(V)$ obtenue en continu.

Pour étudier avec précision la forme de cette enveloppe, nous utilisons l'enregistreur XY. En effet, compte tenu de son inertie, les valeurs enregistrées sont les valeurs moyennes de l'intensité et de la tension. A chacune des courbes précédentes correspond donc un point sur l'enregistrement. Pour obtenir la courbe enveloppe réelle, il suffit alors de multiplier abscisses et ordonnées par $\frac{1}{2}$.

Remarque : En réalité, il n'y a pas un mais plusieurs maxima sur la courbe $i(V)$ dont un plus important. Du fait de l'inertie de l'enregistreur, ces décrochages se traduisent par un changement de pente sur la courbe enregistrée dont le pic correspond au maximum le plus important de la courbe observée à l'oscilloscope.

- Etude en alternatif 50 Hz

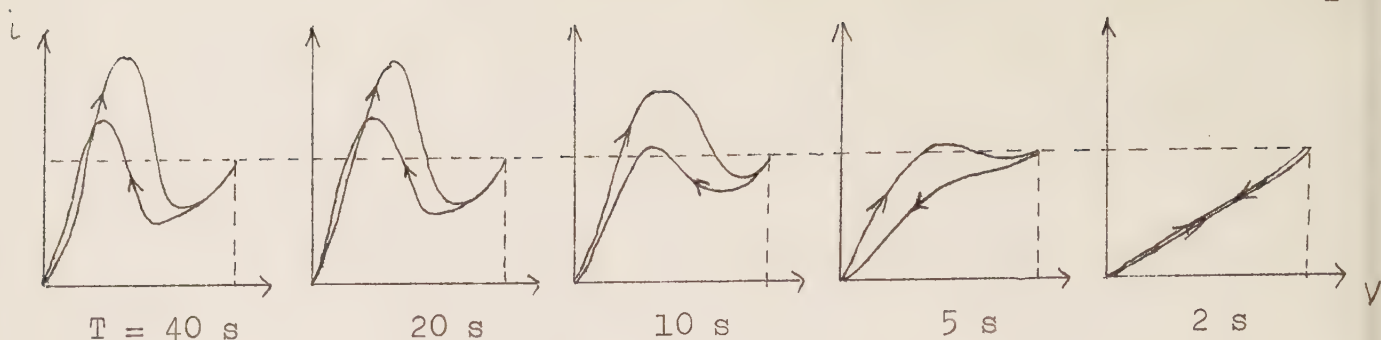
Appliquons maintenant aux bornes de l'échantillon une tension alternative. Les courbes obtenues sont parfaitement symétriques par rapport à l'origine et les résultats précédents sont conservés.



On vérifie, ainsi, que l'influence de la polarité est nulle.

- Etude en courant alternatif redressé - Influence de la fréquence.

Il est intéressant de préciser comment on passe d'une courbe en continu à une courbe en alternatif. Pour cela, utilisons le générateur TBF. Les courbes obtenues aux différentes fréquences et pour une valeur constante de la tension maximale sont les suivantes :



Dès que la fréquence atteint une valeur de 0,5 Hz, l'impédance de la cellule reste constante.

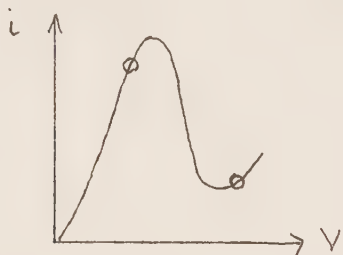
- Conclusion

En alternatif, l'impédance de la cellule, variable en continu, prend une valeur fixe fonction de la tension V_M en bout de cycle. La structure conserve la mémoire de la tension maximale à laquelle elle a été soumise.

L'enveloppe des courbes $i(V)$ en alternatif est identique à la courbe $i(V)$ en continu.

L'influence de la polarité est nulle, les courbes sont symétriques par rapport à l'origine.

b) Essais de longue durée

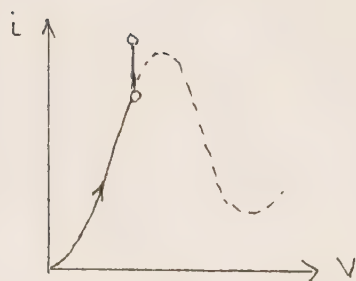


Nous voulons étudier la stabilité dans le temps de la caractéristique en deux points particuliers, avant le maximum et après le minimum.

1 - Avant le maximum

Fixons la tension à une valeur donnée. D'un échantillon au suivant, les comportements peuvent être différents, mais d'une manière générale :

- ou bien l'intensité reste constant
- ou bien l'intensité croît légèrement jusqu'à une valeur stable.

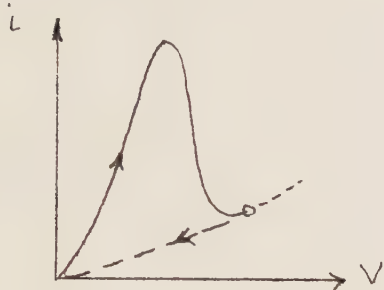


Ces essais ont été effectués avec des temps de maintien variant de 0 à 5 heures.

Si alors on fait croître la tension pour terminer le cycle, on rejoint la courbe précédente. Pour les cycles suivants, la courbe n'est pas modifiée et présente un pic de courant.

2 - Après le minimum

Le courant i reste constant, mais la forme de la courbe est modifiée lorsqu'on termine le cycle : plus le temps de maintien a été long, plus l'intensité au cours des cycles suivants est faible.



Pour des temps de maintien de l'ordre d'une heure, le pic peut même disparaître. Il est alors nécessaire de reformer la structure pour le faire réapparaître.

2-4 Influence de la température

a) Au refroidissement

Lorsqu'on étudie l'évolution des caractéristiques, on constate [50] que l'intensité décroît avec la température et le pic de courant disparaît à température de l'azote liquide.

Par exemple, l'intensité au pic décroît :

de 130 à 35 mA entre 300 et 206°K

de 35 à 2 mA entre 206 et 195°K

ependant, la position du pic reste constante et il réapparaît au chauffage.

b) Au chauffage

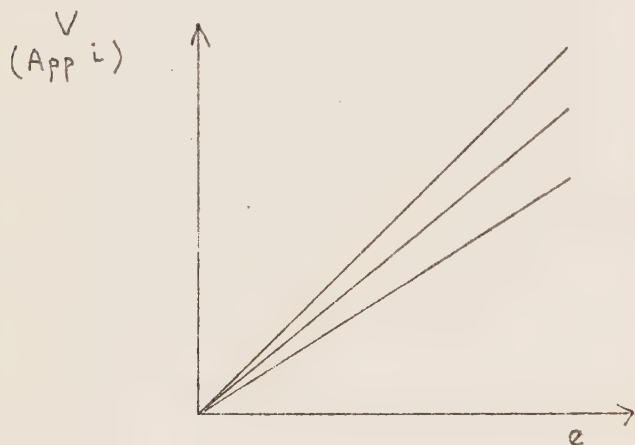
La structure a un comportement très instable. L'intensité peut croître brutalement comme s'il y avait court-circuit entre les deux électrodes. Il nous a été impossible de tirer des conclusions valables de ces essais.

.../...

2-5 Influence de la nature des électrodes

- sur le préclaquage

Il faut tenir compte non seulement de la nature chimique de l'électrode, mais aussi de son état mécanique et physique (électrode massive ou vaporisée). En effet, si nous prenons comme paramètre l'épaisseur de la couche d'oxyde et si nous mesurons la tension pour laquelle il y a apparition d'un courant, nous obtenons les courbes suivantes:



① Electrode vaporisée (Al) - Al_2O_3 - Al

② Electrode massive (Al) - Al_2O_3 - Al

③ Electrode massive (Al) - Al_2O_3 - Ag

Les pentes respectives des trois droites sont :

① $3,8 \cdot 10^6$ V/cm

② $2,6 \cdot 10^6$ V/cm

③ 10^6 V/cm

On met donc en évidence deux effets :

- le premier dû à l'état de surface des électrodes de base. (Plus l'état de surface est mauvais, plus le champ nécessaire à l'apparition d'un courant est faible)
- le second dû à la nature des électrodes, c'est-à-dire à la forme de la barrière de potentiel. (Il est impossible, dans l'état actuel des recherches [63], de relier la valeur des potentiels de contact avec les résultats numériques).

- Sur la position du pic de courant

Prenons le cas des trois types de structure Al- Al_2O_3 -Al ; Al- Al_2O_3 -Ag ; Al- Al_2O_3 -Au.

Nous avons déjà vu que la position du pic ne dépendait pas de la polarité, donc de la forme de la barrière de potentiel.

.../...

L'étude statistique des résultats donne comme position la plus probable du pic :

3,4 volts pour Al

2,7 volts pour Ag

3,05volts pour Au

Mais il faut bien préciser que, dans tous les cas, le pic n'a pas une position fixe parfaitement définie. Il peut apparaître sur une plage, et les plages se recouvrent pour les échantillons ci-dessus (2,6 à 3,6 volts).

De plus, si la structure a été soumise à des intensités et champ électrique importants, il peut y avoir déplacement du sommet vers les potentiels élevés (jusqu'à 7 volts). Dans ce cas, la transition entre le maximum et le minimum est brutale et il est impossible de se maintenir entre ces deux points.

2-6 Influence de la nature de l'oxyde

Par oxydation anodique, on obtient un oxyde amorphe qui contient un peu d'eau adsorbée.

Par oxydation atmosphérique, on obtient un oxyde d'autant mieux cristallisé que la température d'oxydation est plus élevée.

Des essais ont été effectués avec des oxydes de ces différents types et le phénomène a toujours été obtenu avec des caractéristiques identiques.

Afin d'éliminer l'influence de l'eau adsorbée, nous avons chauffé des échantillons à 400°C sous vide. Le phénomène a également pu être observé.

Divers oxydes ont été utilisés dans les mêmes conditions avec des résultats analogues : Ta_2O_5 , SiO_2 , ZnO_2 [50]. Nous avons étudié, plus particulièrement, les oxydes d'aluminium et de titane et n'avons pu noter de différences sensibles.

.../...

Pour les structures $Al-Al_2O_3-Al$, le pic est à 3,4 Volts. Pour les structures $Ti-TiO_2-Al$, il est situé entre 3,1 et 3,7 Volts.

Remarque : Obtention d'un pic de courant en présence d'air.

La disparition du pic de courant en présence d'oxygène peut limiter l'utilisation éventuelle de ces cellules dans des circuits électroniques. Nous avons donc essayé d'obtenir des échantillons qui, même à l'air, puissent présenter le phénomène de résistance négative.

Sachant que l'oxygène agit au niveau des trous formés dans l'électrode supérieure, nous avons pensé qu'en faisant plusieurs vaporisations successives de métaux différents pour former cette électrode, seule la couche inférieure serait percée alors que les couches supérieures protégeraient de l'influence de l'air.

Effectivement avec des structures du type $Al-Al_2O_3-Ag$ nous avons pu observer un pic de courant à l'air. Cependant l'intensité est souvent instable et varie d'un cycle au suivant. Mais il est certainement possible, en améliorant cette technique de préparation, de stabiliser les caractéristiques.

CHAPITRE V

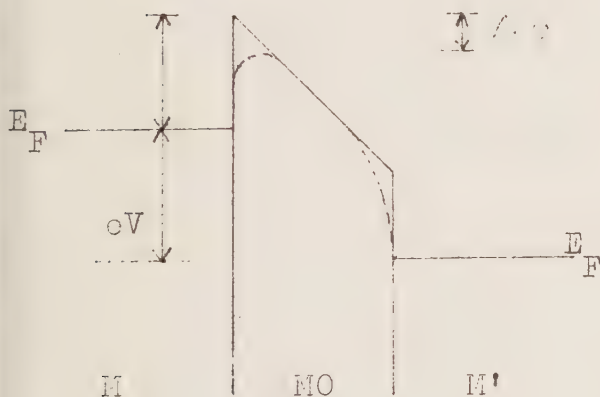
INTERPRETATION THEORIQUE1 - ORIGINE ET NATURE DU COURANT i_α

Faisons croître la tension aux bornes du sandwich. Il y a apparition d'un courant lorsque le champ a atteint une valeur E . Nous avons vu, page 30, que cette valeur était plus faible dans le cas d'une électrode massive, polie mécaniquement, que dans le cas d'une électrode vaporisée ($2,6 \cdot 10^6$ V/cm au lieu de $3,8 \cdot 10^6$ V/cm pour des échantillons du type Al-Al₂O₃-Al). L'influence des défauts de polissage, et plus généralement des défauts mécaniques de l'électrode de base, est ainsi mise en évidence.

Les défauts chimiques et physiques qui entraînent des variations d'épaisseur de la couche d'oxyde interviennent également [64] [65].

Au niveau des défauts de l'électrode de base, il y a donc des discontinuités de champ électrique et celui-ci peut atteindre des valeurs très élevées.

Représentons la barrière de potentiel que doit franchir un électron.



Du fait de la force due au champ appliqué, et du fait de la force image (tout électron quittant un milieu induit dans ce dernier une charge de signe opposé placée symétriquement par rapport à la surface de séparation), il y a abaissement de la barrière de potentiel d'une valeur $\Delta\varphi$.

.../...

Les électrons thermoioniques peuvent alors passer au-dessus de cette barrière, c'est l'effet Schottky dont la théorie est exposée dans la référence [11] par exemple.

Le calcul donne une loi :

$$I = I_0 \exp \beta V^{\frac{1}{2}}$$

avec $I_0 = \alpha T^2 \exp \left[- \frac{\phi}{kT} \right]$

$$\beta = \left(\frac{q^3}{K a} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{kT}$$

a = épaisseur d'oxyde

K = Cte diélectrique relative

α = Cte de Richardson

Certains auteurs ont pu vérifier quantitativement [49][66][67] que le courant observé suivait effectivement une loi de ce type. (Voir aussi [6]).

En conclusion, au niveau des défauts où le champ électrique atteint une valeur élevée, il y a passage d'un courant par effet Schottky. Ce courant est localisé en des zones ponctuelles et il y a donc échauffement local intense [43]. Il peut également y avoir diffusion d'ions Al vers la cathode, ce qui augmente le champ effectif et, par conséquent, l'intensité. Les effets mécaniques et thermiques [65] se superposent pour modifier irréversiblement la structure au niveau de ces zones de passage de courant. C'est la formation des cavités α .

L'intensité i_α est bien indépendante de la nature du milieu ambiant (voir page 23).

La température et le champ électrique sont assez élevés pour créer de véritables cavités dans l'oxyde, pour fondre l'électrode supérieure qui se vaporise et diffuse, et pour provoquer une recristallisation locale de l'oxyde [63]. C'est la transformation des cavités α en cavités γ .

Pour provoquer le claquage définitif de la structure, il faut créer ces cavités non seulement au niveau des défauts de l'électrode de base, mais sur toute la surface active de l'échantillon, aux endroits où l'épaisseur réelle est sensiblement égale à l'épaisseur déterminée par mesure de capacité. Le champ nécessaire est alors $\frac{V_c}{e} = 10^7$ V/cm et il est indépendant de la nature de l'électrode de base.

.../...

La liaison entre préclaquage et claquage apparaît ainsi nettement.

Si nous reprenons les chiffres déjà cités page 30 relatifs à la tension nécessaire pour qu'il y ait apparition d'un courant ($\frac{V_1}{e} = 2,6.10^6$ V/cm pour une électrode de base massive et $\frac{V_1}{e} = 3,8.10^6$ V/cm pour une électrode base vaporisée), nous pouvons dire que les épaisseurs équivalentes au niveau des défauts sont, respectivement, dans les rapports $\frac{V_1}{V_c}$ et $\frac{V_1}{V_c}$, soit $\frac{25}{100}$ et $\frac{40}{100}$ de l'épaisseur moyenne.

2 - NATURE DU COURANT i_γ

Rappelons tout d'abord les propriétés du courant i_γ , tel que nous l'avons défini page 21, propriétés qui se déduisent immédiatement de nos expériences.

- 1 - La valeur de ce courant et la position du pic sont indépendantes de la polarité
- 2 - En présence d'oxygène, il s'annule.
- 3 - Avant le maximum et après le minimum de courant, la structure est stable
- 4 - En alternatif, seule la tension V_M en bout de cycle fixe la valeur de l'impédance.
De plus, l'enveloppe des courbes obtenues est équivalente à la courbe obtenue en continu (cf page 26)

Ces résultats nous permettent d'infirmar un certain nombre d'hypothèses, en particulier la création d'une couche limite. Celle-ci serait par nature polarisée, et, ne pouvant se détruire instantanément d'après la propriété n° 4, les courbes en alternatif ne seraient pas symétriques. De même, la création de défauts électro-niques ne permettrait pas d'expliquer l'influence de l'air ou de la fréquence de la tension.

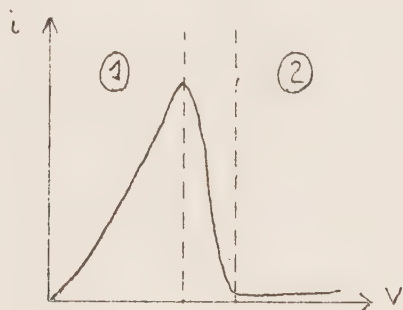
.../...

2-1 Mécanisme proposé

Il faut envisager un mécanisme qui mette directement en cause les défauts macroscopiques créés dans la structure. Essayons donc de préciser la nature des cavités γ .

Nous avons vu qu'il était impossible d'obtenir un pic de courant (donc la transformation $\alpha - \gamma$) lorsque l'électrode massive était initialement reliée au potentiel positif. L'effet thermique est confirmé : les calories dégagées au niveau des cavités α sont immédiatement réparties dans la masse de l'électrode qui, de plus, a une forte résistance mécanique et n'est pas perturbée. La transformation des α en γ nécessite donc une fusion de l'électrode supérieure et une diffusion de ses atomes vers la cathode, cette fusion étant impossible pour une électrode massive.

Les cavités γ doivent donc être considérées comme de véritables trous dans l'oxyde, trous dont la surface latérale a cristallisé sous l'effet conjugué de la température et du champ électrique [68][36] et contient des atomes métalliques en supplément.



Reprenons alors la courbe donnant le courant i_γ seul. Nous pouvons considérer la transition entre les états ① et ② comme le passage d'une structure ① à forte conductibilité à une structure ② à faible conductibilité. Ces deux structures sont métastables en fonction de la tension.

Nous pouvons invoquer deux explications pour l'influence de l'air : ou bien l'oxygène bloque les porteurs, ou bien il bloque la structure à faible conductivité. Dans un cas comme dans l'autre, il ne peut que fixer, par une liaison chimique, des atomes métalliques, et cela au voisinage immédiat de la surface libre de l'oxyde, donc sur la surface latérale des cavités.

Nous avons précisé, page 24, que les courbes obtenues en présence d'oxygène ou sous vide avaient une ressemblance frappante, à la différence essentielle près que dans un cas le passage de l'état ① à l'état ② était irréversible et dans l'autre cas réversible.

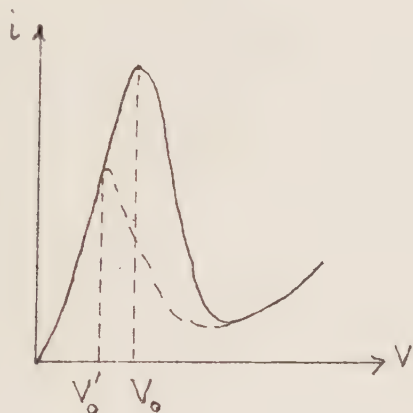
.../...

Compte tenu de cette analogie, nous pouvons considérer que dans le premier cas, la liaison chimique des atomes métalliques se fait avec l'oxygène de l'air, dans le second avec l'oxygène du réseau d'oxyde. (On peut trouver une justification à cette hypothèse dans les travaux suivants, cités en référence : [70 à 73]. On ne précisera pas plus que les auteurs cités, la nature de la liaison chimique.)

En résumé, avant liaison (état 1) les atomes métalliques libres dispersés sur la surface latérale des cavités γ provoquent une conductibilité superficielle élevée. Après liaison (état 2) cette conductibilité électronique est supprimée. Il suffit qu'un nombre faible d'atomes entrent en liaison pour que la conductibilité baisse fortement [65].

Que l'on soit sous vide ou en présence d'oxygène, une énergie d'activation est nécessaire pour provoquer cette liaison.

Cette énergie est plus faible dans le cas de l'air (tension V'_0) que sous vide (tension V_0).



Lorsqu'on fournit cette énergie d'activation, dans l'air on forme une liaison stable, sous vide on lie des atomes métalliques en supplément au réseau d'oxyde. Lorsque l'énergie d'apport devient insuffisante, c'est-à-dire lorsque la tension décroît, les sites occupés par les atomes en supplément deviennent instables et le réseau reprend son équilibre en libérant ces atomes qui contribuent, à nouveau, à la conductibilité de la structure.

2-2 Explication des phénomènes observés

Avant d'interpréter l'influence des divers facteurs, résumons les différentes transformations qui modifient irréversiblement la structure et montrons comment les hypothèses précédentes permettent d'expliquer, qualitativement, la forme des courbes $i(V)$.

.../...

- 1 - Au niveau des imperfections de l'électrode de base, une des discontinuités de champ électrique, il y a passage d'un courant par effet Schottky.
- 2 - Le passage du courant se fait en des zones ponctuelles de la surface. Il y a donc échauffement local de la structure, formation de cavités dans l'oxyde et fusion de l'électrode supérieure, recristallisation partielle de l'oxyde au voisinage immédiat de ces trous.
- 3 - Sous l'effet du champ électrique et de la température, les atomes de l'électrode supérieure diffusent dans l'oxyde. Pour les champs électriques élevés, ces atomes métalliques en excès sont liés au réseau ('équilibre métastable').
- 4 - Quand le champ décroît, l'équilibre devient instable, il y a suppression de la liaison et on observe alors une forte conductibilité électronique.
- 5 - Si on augmente à nouveau le champ, la liaison est à nouveau possible et il y a baisse brutale de la conductibilité. La courbe présente donc un pic de courant qui est observé pour tous les cycles suivants.

Interprétons maintenant, à partir de nos hypothèses, les différentes propriétés de la structure après prélaquage.

a) Influence de l'air (page 2)

Nous avons déjà expliqué comment la formation d'une liaison stable avec l'oxygène de l'air provoquait la disparition du pic de courant. Pour le faire réapparaître, sous vide, un champ électrique élevé est nécessaire : il y a alors destruction de la liaison et régénération de la structure avec évaporation de l'oxygène libéré.

b) Influence de la polarité (pages 3)

Le phénomène étudié a une origine physicochimique qui ne fait pas intervenir une polarisation fondamentale de l'oxyde, siège de la transformation. Les courbes en alternatif sont donc symétriques.

c) Influence de la fréquence (page 4)

La liaison avec le réseau correspond à une diffusion : sous l'effet du champ électrique, les atomes métalliques en excès pénètrent les sites du réseau qui deviennent électrochimiquement différentiels (voir en particulier [73] et [69]).

... ..
... ..
... ..

2.

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

3.

... ..
... ..
... ..

4.

... ..
... ..
... ..

$V_1 = V_2$

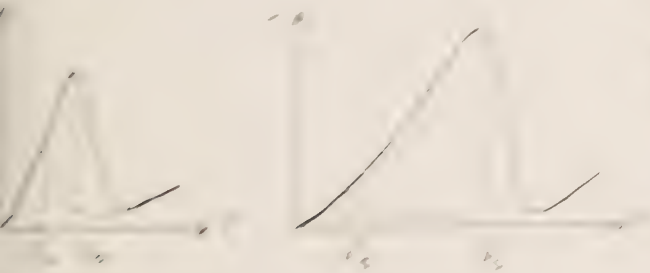
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..

... ..
... ..
... ..



.../...

Le début de transformation à l'air se fait donc pour une valeur constante du potentiel (ou de l'énergie d'activation). Par contre, sous vide, il peut se faire à différentes valeurs. Il est probable qu'intervient ici le degré de recristallisation du réseau. En effet, lorsque le champ est resté faible, le degré de recristallisation est faible et l'oxyde est presque amorphe. Dans ce cas, l'énergie nécessaire pour créer la liaison est sensiblement la même qu'avec l'oxygène de l'air.

Lorsque les conditions ont été plus dures (champ élevé), la recristallisation est presque totale et l'énergie de liaison est alors plus élevée ($V_0 \gg V'_0$)

3 - CONCLUSION

Certains points de ce travail n'ont pas été éclaircis. Par exemple, nous n'avons pas précisé l'origine de cette énergie d'activation, responsable de la liaison, et dont la valeur est une fonction du potentiel, et non pas du champ.

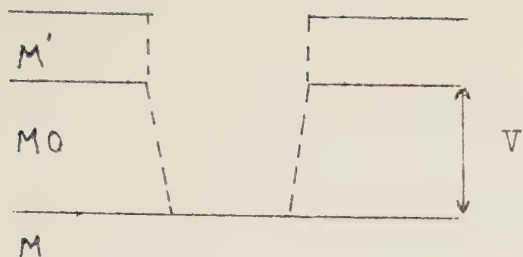
De même, nous n'avons pas expliqué pourquoi, entre le début et la fin de transformation (c'est-à-dire entre le maximum et le minimum de courant), il y avait toujours un intervalle de tension ΔV variant de 2,5 à 5 volts environ.

Nous pouvons suggérer une hypothèse, mais sa vérification aurait nécessité un appareillage et une technique totalement différents de ceux que nous avons utilisés et seul un travail ultérieur permettra de l'étudier.

Il a été montré [50][51][53] qu'une émission électronique pouvait être obtenue avec des échantillons du type de ceux que nous avons étudiés.

On a même vu [74] que cette émission électronique était particulièrement intense pour des points de la surface qui semblent correspondre aux cavités que nous avons observées par microscopie optique.

.../...



L'énergie d'activation du phénomène de résistance négative pourrait donc être une énergie cédée par choc par les électrons accélérés sous une différence de potentiel V .

Lorsque cette énergie atteint la valeur eV_0 au niveau de l'électrode supérieure, il y a début de liaison à ce niveau, donc un pic de courant.

Lorsque la tension croît au-delà de V_0 , le niveau pour lequel l'énergie eV_0 est atteinte s'approche de l'électrode de base et les atomes métalliques entrent ainsi successivement en liaison. Enfin, pour une tension V , la conductibilité des cavités devient nulle, la transformation est alors terminée. C'est le minimum de courant.

Cette hypothèse permettrait donc d'expliquer à la fois la position du pic, fonction de la tension, et l'intervalle ΔV entre le début et la fin de la transformation. Cet intervalle dépendrait évidemment de la répartition des atomes sur la surface latérale de la cavité.

Un développement intéressant de ce travail serait donc de mesurer dans un premier temps le courant électronique émis et, dans un deuxième temps, de relier la courbe ainsi obtenue à la courbe de résistance négative. La liaison entre ces deux phénomènes apporterait d'utiles précisions sur le mécanisme des transformations dont la structure est le siège.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 J.C. FISHER, I. GIAEVER - J. Appl. Phys. 32, 172, (1961).
- 2 C.A. MEAD, - Proc. IRE, 48, 359, (1960).
- 3 D.V. GEPPERT - Proc. IRE, 48, 1644, (1960).
- 4 J. COHEN - J. Appl. Phys., 33, 1999, (1962).
- 5 A. VAN OOSTROM - J. Appl. Phys. 33, 2917, (1962).
- 6 H. KANTER, W.A. FEIBELMAN - J. Appl. Phys., 33, 3580, (1962).
- 7 A.M. GOODMAN - J. Appl. Phys., 34, 529, (1963).
- 8 G.T. WRIGHT - Proc. of the IEEE, 51, 1642, (1963).
- 9 R. HOLM - J. Appl. Phys., 22, 569, (1951).
- 10 E.O. KANE - J. Appl. Phys., 32, 35, (1961).
- 11 P.R. EMTAGE, W. TANTRAPORN - Phys. Rev. Letters, 8, 267, (1962).
- 12 R. STRATTON - J. Phys. Chem. Solids, 23, 1177, (1962).
- 13 J.C. PENLEY - Phys. Rev., 128, 596, (1962).
- 14 D.V. GEPPERT - J. Appl. Phys., 33, 2993, (1962).
- 15 D.V. GEPPERT - J. Appl. Phys., 34, 490, (1963).
- 16 J.G. SIMMONS - Phys. Rev. Letters, 10, 10, (1963).
- 17 J.G. SIMMONS - J. Appl. Phys., 34, 238, (1963).
- 18 J.G. SIMMONS - J. Appl. Phys., 34, 1793, (1963).
- 19 J.G. SIMMONS, G.J. UNTERKOFER - J. Appl. Phys., 34, 1828, (1963).
- 20 J.G. SIMMONS - J. Appl. Phys., 34, 2581, (1963).
- 21 C.A. MEAD - J. Appl. Phys., 32, 646, (1961)
- 22 G.T. ADVANI, J.C. GOTTLING, M.S. OSMAN - Proc. IRE, 50, 1530, (1962).
- 23 H.P. KNAUSS, R.A. BRESLOW - Proc. IRE, 50, 1834, (1962).
- 24 D. MEYERHOFER, S.A. OCHS - J. Appl. Phys., 34, 2535, (1963).
- 25 I. GIAEVER - Phys. Rev. Letters, 5, 147, (1960).
(464)
- 26 J. NICOL, S. SHAPIRO, P.H. SMITH - Phys. Rev. Letters, 5, 461, (1960).
- 27 I. GIAEVER, K. MEGERLE - Phys. Rev., 122, 1101, (1961).
- 28 I. GIAEVER - Electronics, 68, (1961).
- 29 I. GIAEVER - Bull. Amer. Phys. Soc., 6, 59, (1961).
- 30 J. BARDEEN - Phys. Rev. Letters, 9, 147, (1962).
- 31 DOUGLASS - Phys. Rev. Letters, 9, 155, (1962).
- 32 TAYLOR BURSTEIN - Phys. Rev. Letters, 10, 14, (1963).

- 33 E. BRANDENBERGER, R.J. HÄFELI - Helvetica Chim. Acta, 31, 1168, (1948).
- 34 J. BURNHAM - IRE Trans., 4, 73, (1957).
- 35 R.W. BERRY, D.J. SLOAN - Proc. IRE, 47, 1070, (1959).
- 36 L. YOUNG - Can. J. Chem., 38, 1141, (1960).
- 37 A.P. BELOVA, L.G. GORSKAYA, L.N. ZAKGEIM - Soviet Phys. Solid State
3, 1348, (1961).
- 38 G.S. KREYNINA, L.N. SELIVANOV, T.I. SHUNSKAIA - Radio Eng. Electron
Phys.(URSS), 5, 219, (1960)
- 39 G.S. KREYNINA - Radio Eng. Electron Phys.(URSS), 7, 166, (1962).
- 40 C.A. MEAD - Phys. Rev., 128, 2088, (1962).
- 41 R.M. HANDY - Phys. Rev., 126, 1968, (1962).
- 42 G.T. ADVANI, J.G. GOTTLING, M.S. OSMAN - Proc. IRE, 50, 1530, (1962).
- 43 A. ROSE - Phys. Rev., 97, 1538, (1955).
- 44 L.R. WEISBERG - J. Appl. Phys., 33, 1817, (1962).
- 45 M.A. LAMPERT - Phys. Rev., 125, 126, (1962).
- 46 M.A. LAMPERT - Proc. IRE, 50, 1781, (1962).
- 47 D.V. GEPPERT - Proc. IRE, 51, 223, (1963).
- 48 K.L. CHOPRA - Proc. IRE, 51, 941, (1963).
- 49 L.A. HARRIS - J. Appl. Phys., 35, 268, (1964).
- 50 T.W. HICKMOTT - J. Appl. Phys., 33, 2669, (1962).
- 51 T.W. HICKMOTT - J. Appl. Phys., 34, 1569, (1963).
- 52 G.S. KREYNINA - Radio Eng. Elec.Phys., 7, 166, (1962).
- 53 J. LEBRUN - L'Onde Electrique, 439, 1022, (1963).
- 54 AMSEL - J. Phys. Chem. Solid, 23, 1707, (1962).
- 55 M.J. DIGNAM - J. Electrochem. Soc. USA, 109, 184, (1960).
- 56 G.C. WOOD - Trans. Of the Inst. Of Metal Finishing, 36, 220, (1959).
- 57 W.J. BERNARD, J.W. COOK - J. Electrochem. Soc., 106, 643, (1959).
- 58 W. Ch.VAN GEEL, B.J.J. SCHELEN - Philips Res. Rep. 12, 240, (1957).
- 59 M.S. HUNTER, P. FOWLE - J. Electrochem. Soc., 101, 481, (1954).
- 60 Da SILVA, WHITE - J. Electrochem. Soc., 109, 12, (1962).
- 61 G. HASS - J. Electrochem. Soc. Amer., 39, 532, (1949).
- 62 H.G.F. WILDSORF - Nature, 168, 600, (1951).
- 63 R.M. HANDY - Phys. Rev., 126, 1968, (1962).
- 64 D.A. VERMILYEA - J. Appl. Phys., 27, 963, (1956).
- 65 P.F. SCHMIDT, F. HUBER, R.F. SCHWARZ - J. Phys. Chem. Solids
15, 270, (1960).

- 66 S.R. POLLACK - J. Appl. Phys., 34, 877, (1963).
- 67 S.R. POLLACK, C.E. MORRIS - J. Appl. Phys., 35, (1964).
- 68 D.A. VERMILYEA - J. Electrochem. Soc. 104, 542, (1957).
- 69 C.P. BEAN, J.C. FISHER, D.A. VERMILYEA - Phys. Rev., 101, 551, (1956).
- 70 T.B. GRIMLEY, B.M. TRAPNELL - Proc. Roy. Soc., 234, 405, (1956).
- 71 W.E. GARNER, T.J. GRAY, F.S. STONE - Proc. Roy. Soc.,
197, 294, (1949).
- 72 W.E. GARNER, F.S. STONE, P.F. TILEY - Proc. Roy. Soc.,
211, 472, (1952).
- 73 W. Ch. VAN GEEL, C.A. PISTORIUS - Philips Res. Rept., 11, 471, (1956).
- 74 Communication privée.

—O—O—O—

Vu :

Les Membres du Jury

Ch. EYRAUD

R. UZAN

F. DAVOINE

A. SAULNIER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Pour le Doyen, l'Assesseur

G. MESNARD

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 8 Octobre 1964

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

